

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de Docteur-Ingénieur

par

Pierre FRANK

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

PREMIÈRE THÈSE

PRÉPARATION ET ÉTUDE DE QUELQUES NOUVEAUX
COLORANTS MONO- ET DISAZOÏQUES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 Mai 1964 devant la Commission d'Examen

MM. J. COLONGE	Président
J. DREUX	} Membres du Jury
G. DESCOTES	
A. ARSAC	

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de Docteur-Ingénieur

par

Pierre FRANK

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

PREMIÈRE THÈSE

PRÉPARATION ET ÉTUDE DE QUELQUES NOUVEAUX
COLORANTS MONO- ET DISAZOÏQUES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 Mai 1964 devant la Commission d'Examen

MM. J. COLONGE Président

J. DREUX.)

G. DESCOTES)

A. ARSAC.)

Membres du Jury

THÈSES
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
Le titre de Docteur-Ingénieur
par
Pierre FRANK
Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.
PREMIÈRE THÈSE
MÉTALLURGIE ET ÉTUDES MÉTALLURGIQUES
COLORANTS DISAZOÏQUES
DEUXIÈME THÈSE
Propositions données par la Faculté
Soutenue le 23 Mai 1964 devant la Commission d'Examen

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
MÜNCHEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral

MM. EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physi
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire

Mle MAITROT	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
MARTEL	Mécanique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique

M. BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS Louis	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT Roger	Physique M.P.C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE

DIRECTEUR

DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON

TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON.

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

A MA FEMME.

A MES PARENTS.

Le présent travail a été effectué de 1961 à 1964 au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de LYON.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre respectueuse et profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il nous a sans cesse conseillé.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à Messieurs les Professeurs A. ARSAC, J. DREUX et G. DESCOTES pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury.

Nos remerciements vont également à la FRANCAISE DES MATIERES COLORANTES et tout particulièrement à Monsieur A. LIENHART Directeur de l'Usine de SAINT-CLAIR-DU-RHONE, pour l'aide matérielle grâce à laquelle ce travail a pu être entrepris et conduit à sa fin, à Monsieur A. ARSAC, Chef du Service de Recherches, pour la sollicitude qu'il a toujours témoignée à notre égard et à Monsieur A. MENACHEM, Chef du Service de Teinture, pour les conseils qu'il nous a prodigués lors de nos essais de teinture.

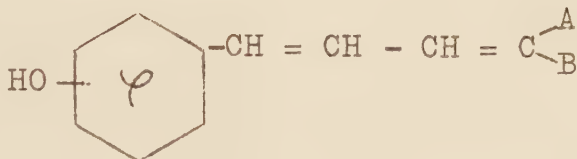
Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON dont l'enseignement et les conseils nous ont été précieux.

Nous remercions également le personnel du Laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Faculté des Sciences de LYON et particulièrement Monsieur SEMET pour sa collaboration aussi amicale que dévouée.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION

Notre but initial était de condenser les aldéhydes ortho, méta et parahydroxycinnamiques avec des composés comportant un groupement méthylène actif, pour obtenir des composés du type :



Toutefois, étant donné que la préparation de ces aldéhydes est laborieuse, que les rendements sont faibles, que ces aldéhydes sont peu stables, et que, d'autre part, les composés à méthylène actif susceptibles de nous intéresser sont peu nombreux, nous avons préféré préparer un plus grand nombre d'aldéhydes diversement substitués.

Nous exposerons donc dans la première partie nos résultats sur la préparation des aldéhydes.

La condensation de ces aldéhydes avec 3 composés, à savoir :

- le nitrile phénylacétique,
- le nitrile paranitrophénylacétique,
- le dicyan-1,4 butène-2 ou hexène-3 dinitrile

nous a conduit à divers dérivés mono ou polynitrés généralement fortement colorés. Cette étude fait l'objet de la deuxième partie.

La troisième partie traitera de la réduction de ces dérivés nitrés, ce qui nous conduit à des amines primaires à fonctions complexes.

La préparation de colorants azoïques à partir de certaines amines obtenues au cours de la troisième partie, sera traitée dans la quatrième.

Dans la cinquième nous exposerons les résultats de nos essais de teinture réalisés à l'aide des colorants obtenus.

Enfin la sixième partie concerne une étude spectrographique dans le visible et l'ultra-violet de quelques dérivés nitrés que nous avons obtenus au cours de la deuxième partie.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

CHAPITRE I

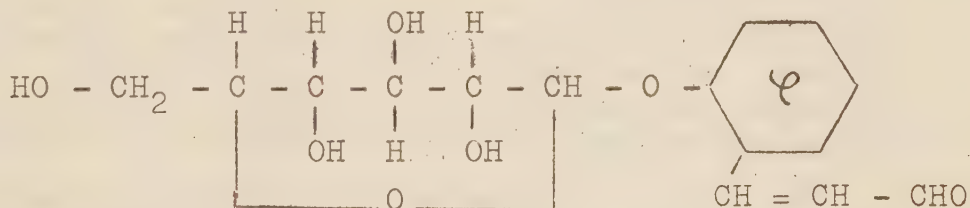
ALDEHYDES HYDROXYCINNAMIQUES

A - BIBLIOGRAPHIE

Les 3 aldéhydes ortho, méta et parahydroxycinnamiques n'ont pas été étudiés. Seuls les isomères ortho et para ont été préparés, mais uniquement en petites quantités.

En 1958 T. IGUCHI (1) a isolé le paracoumaraldéhyde en partant de la lignine du bambou. La lignine était obtenue par macération et extraction de la tige de phyllostachis édulis par le mélange en volumes égaux d'éthanol et de benzène; ce traitement, suivi d'une extraction à l'éthanol et d'une extraction à l'eau donnait un produit contenant 26,1 % de lignine. Par chromatographie, ces auteurs en isolaient l'aldéhyde parahydroxycinnamique.

La première préparation de l'isomère ortho date de 1885. Elle est due à TIEMANN et KEES (2). Partant de l'héliosine, qui est le glucoside de l'aldéhyde salicylique, ils le condensent avec l'acétaldéhyde pour obtenir le glucoside de l'aldéhyde orthohydroxycinnamique :



La réaction se fait à 50° C en solution aqueuse très diluée et très légèrement alcaline. Le glucoside obtenu est hydrolysé par l'émulsine.

Ce n'est qu'en 1923 que les aldéhydes ortho et parahydroxycinnamiques ont été préparés à partir des aldéhydes benzoïques correspondants. PAULY et WAESCHER (3) condensent l'oxyde de méthoxyméthyle et d'hydroxybenzaldéhyde avec l'acétaldéhyde. Le semi-acétal a été préparé en 1909 par HOERING et BAUM (4). Le produit de condensation obtenu est séparé du milieu par extraction par le benzène et distillation de la solution benzénique.

L'hydrolyse acide de cet acétal conduit à l'aldéhyde hydroxycinnamique.

Deux autres méthodes ont été utilisées pour préparer l'isomère para. Elles comportent toutes deux une réaction de réduction intermédiaire.

FREUDENBERG et GEHRKE (5) passent intermédiairement par un chlorure de phénylimine qui est réduit par la méthode de STEPHEN.

PEARL et DARLING (6) réduisent le chlorure de paraacétoxycinnamoyle par le complexe hydrure de lithiumtritértyobutylaluminium. La fonction phénol est libérée par le méthylate de sodium. Le produit de départ a été obtenu par OGAWA (7) par action du chlorure de thionyle sur le para-acétoxy-cinnamoïque qui a été préparé par ZINCKE et LEISSE (8) par action de l'anhydride acétique en gros excès sur le parahydroxybenzaldéhyde.

B - PARTIE THEORIQUE

En ce qui concerne l'aldéhyde orthohydroxycinnamique, seule la méthode de PAULY et WAESCHER (3) semblait devoir donner des résultats. Etant donné que ces auteurs opéraient sur des petites quantités de réactifs, le problème de la concentration des réactifs ne se posait guère. Il n'en est pas de même dans notre cas, puisque nous désirions, à l'origine, préparer des quantités relativement importantes de ce composé.

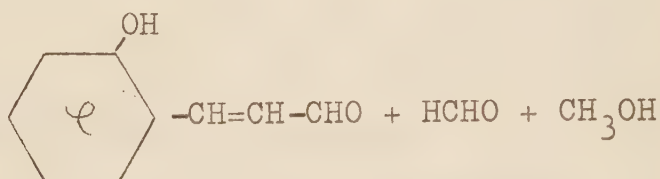
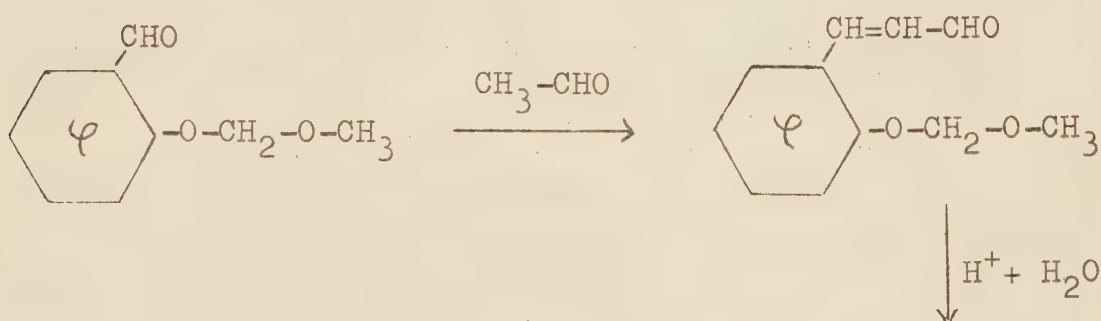
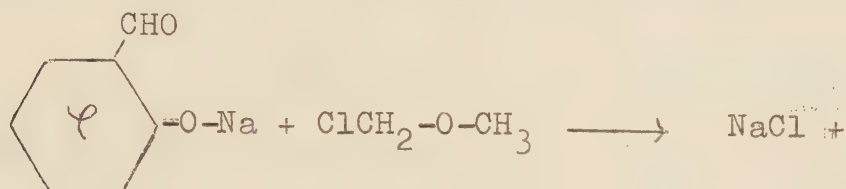
En ce qui concerne l'aldéhyde parahydroxycinnamique, nous pouvions utiliser soit cette méthode, soit celle de FREUDENBERG et GEHRKE (5). Finalement, nous avons opté pour la dernière méthode, car le procédé de PAULY et WAESCHER (3) est très compliqué.

D'autre part, si nous tenons compte des rendements indiqués dans la littérature, nous ne pouvions espérer un rendement supérieur à 25 % par la méthode de PEARL et DARLING (6), alors que FREUDENBERG et GEHRKE (5) obtiennent un rendement de 50 %. Enfin, sans être plus simple, la méthode de PEARL et DARLING (6) nécessite des réactifs peu courants.

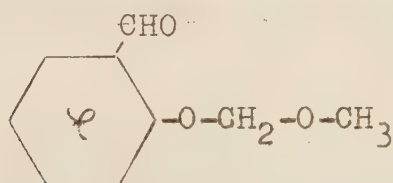
C - PARTIE EXPERIMENTALE

I ALDEHYDE ORTHOHYDROXYCINNAMIQUE

La préparation de l'aldéhyde orthohydroxycinnamique comporte plusieurs étapes schématisées ci-dessous :



Le mode opératoire est dû à PAULY et WAESCHER (3).



Aldéhyde ortho-(méthoxyméthoxy)benzoïque.

Réactifs

Phénate de l'aldéhyde salicylique	72 g (0,5 mole)
Oxyde de méthyle et de chlorométhyle	36 g (0,45 mole)
Ether anhydre	1000 ml

Le phénate de l'aldéhyde salicylique se prépare par action de l'aldéhyde salicylique sur l'éthylate de sodium en solution alcoolique. Le phénate est filtré aussitôt, séché par un peu d'éther anhydre et doit être utilisé aussitôt. Le rendement est quantitatif.

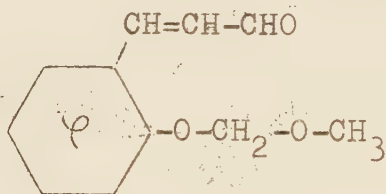
Les réactifs précédents sont alors placés dans un ballon de 2 l muni d'un réfrigérant ascendant et d'une agitation mécanique. Les réactifs sont agités fortement pendant 7 jours à température ambiante.

Après filtration du chlorure de sodium, nous distillons l'éther au bain-marie, puis le résidu est distillé sous vide. Sous 18 mm nous obtenons 2 fractions :

fraction 1	85 - 110° C	14 g
fraction 2	148 - 152° C	36 g

La fraction 1 est constituée par de l'aldéhyde salicylique.

La fraction 2, redistillée, donne 33 g d'un liquide incolore passant à 149-150° C sous 18 mm en accord avec la littérature (3). Rdt. : 43 % (59 % compte-tenu de l'aldéhyde salicylique récupéré).



Aldéhyde ortho-(méthoxyméthoxy) cinnamique.

Réactifs

I	Ortho-(méthoxyméthoxy)benzaldéhyde	18 g (0,108 m)
	Acétaldéhyde	7 g (0,16 m)
	Alcool	200 ml
	Eau	300 ml
	Eau pour dissoudre l'acétaldéhyde	100 ml
	Soude en solution aqueuse à 5 %	18 ml
II	Ortho-(méthoxyméthoxy)benzaldéhyde	36 g (0,216 m)
	Acétaldéhyde	14 g (0,32)
	Alcool	200 ml
	Eau	300 ml
	Eau pour dissoudre l'acétaldéhyde	100 ml
	Soude en solution aqueuse à 5 %	35 ml

Nous opérons dans les 2 cas comme l'indiquent PAULY et WAESCHER (3).

Dans un ballon de 1000 ml muni d'un thermomètre, d'une boule à brome, d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on dispose successivement l'alcool, l'eau, l'aldéhyde ortho-(méthoxyméthoxy) benzoïque, puis la solution aqueuse d'acétaldéhyde. Le tout est porté à 60° C et agité fortement, puis on ajoute, de temps en temps, quelques gouttes de la solution de soude; la température est maintenue à 60 - 70° C pendant 8 h. L'addition du volume total de soude se fait en 8 h.

La solution est ensuite acidifiée par de l'acide acétique dilué, l'alcool est distillé, puis la solution restante est extraite par le benzène. La solution benzénique est distillée après avoir été desséchée sur sulfate de sodium ou sur chlorure de calcium. Après élimination complète du benzène, on distille sous 3 mm ce qui nous conduit à 2 fractions :

1er cas :

fraction 1	Eb ₃ < 135° C	7 g
fraction 2	135 - 143° C	4,8 g

La fraction 1 est constituée d'aldéhyde ortho-(méthoxyméthoxy) benzoïque qui n'a pas réagi.

La fraction 2 est une huile épaisse qui cristallise à froid. Recristallisé dans l'éther de pétrole, ce produit conduit à 3,9 g de cristaux jaunes fondant à 55,5° C en accord avec la littérature (3). Rdt. : 18 %.

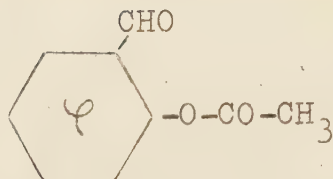
2ème cas :

fraction 1	Eb ₃ < 135° C	7,5 g
fraction 2	135 - 143° C	3,3 g

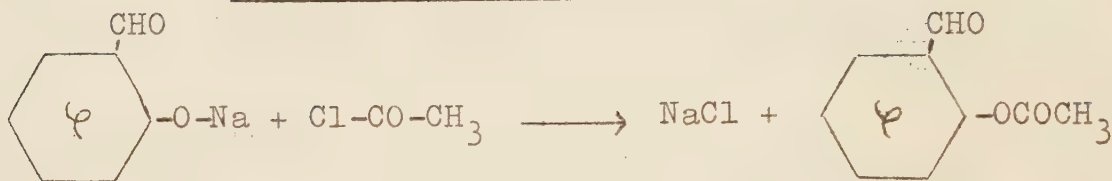
Après recristallisation de la fraction 2, nous obtenons 2,8 g de cristaux jaunes fondant à 55,5° C. Rdt. : 7 %.

Ceci prouve que le rendement est d'autant plus faible que le milieu est plus concentré. Etant donné, d'autre part, que l'hydrolyse se fait avec un rendement de 20 % environ, la préparation de l'aldéhyde orthohydroxycinnamique serait fastidieuse, aussi avons-nous préféré abandonner cette méthode.

Nous avons essayé également la méthode de FREUDENBERG et GEHRKE (5). La seule modification que nous ayons apporté à ce procédé a été que nous avons condensé le monoacide monoanilide malonique avec l'orthoacétoxybenzaldéhyde et non avec l'aldéhyde salicylique, car cette dernière condensation conduit à un dérivé de la coumarine.



Orthoacétoxybenzaldéhyde.

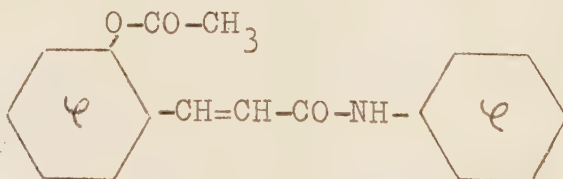


Réactifs

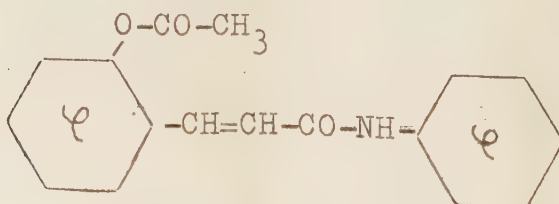
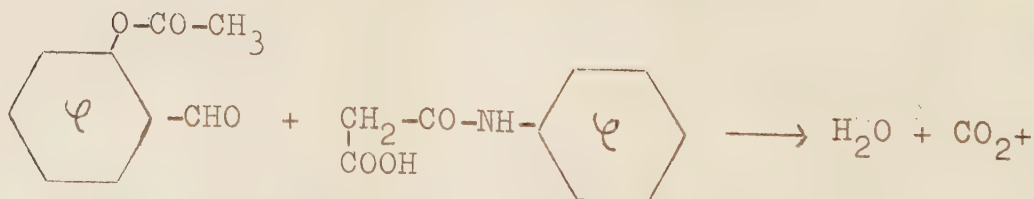
Phénate de l'aldéhyde salicylique	72 g (0,5 mole)
Chlorure d'acétyle	68 g (0,85 mole)
Ether anhydre	1000 ml

Le phénate est mis en suspension dans l'éther anhydre puis on ajoute le chlorure d'acétyle. Le mélange est agité pendant 60 mn puis porté à l'ébullition. Après refroidissement, on filtre le chlorure de sodium, puis l'éther est éliminé de la solution.

Le résidu est distillé sous 16 mm. Il passe presque entièrement à 136-137° C. Nous obtenons ainsi 62 g d'un liquide incolore bouillant à 136-137° C sous 16 mm et à 148° C sous 18 mm en accord avec la littérature (9). Le liquide cristallise lentement au repos. PF 38,5° C en accord avec la littérature (10). Rdt. : 76 %.



Essai de préparation de l'anilide de l'acide orthoacétoxycinnamique.



Réactifs

Orthoacétoxybenzaldéhyde	16,4 g (0,1 mole)
Monoanilide monoacide malonique	17,9 g (0,1 mole)
Pyridine	2,4 ml
Pipéridine	0,6 ml

Les réactifs, placés dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant ascendant, sont chauffés au bain-marie bouillant; au bout de 5 mn le mélange réactionnel est liquide. Nous poursuivons le chauffage pendant 30 mn; il y a alors prise en masse.

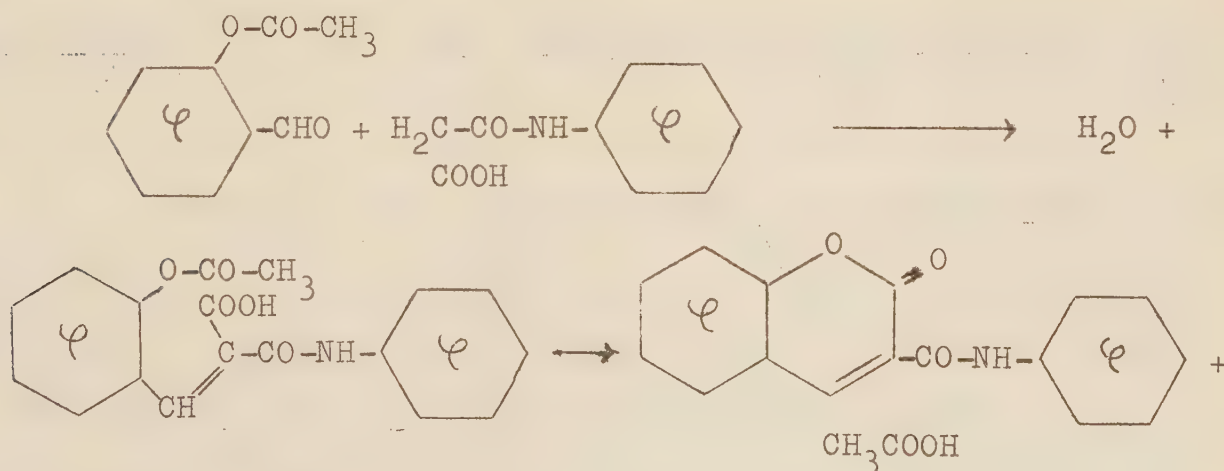
La masse jaune, recristallisée dans l'alcool, nous conduit à 6,2 g d'un produit jaune clair fondant à 250°C.
Rdt. : 22 %.

Analyse : $C_{17}H_{15}NO_3$ P.M. : 281,30

calculé :	C : 72,59 %	H : 5,33 %
trouvé :	C : 72,32 %	H : 4,11 %

D'autres essais de condensation en solution dans l'alcool ou dans la pyridine nous ont conduit aux mêmes résultats.

Il semble s'être formé la (N-phénylcarbamy)-3 coumarine suivant les réactions :



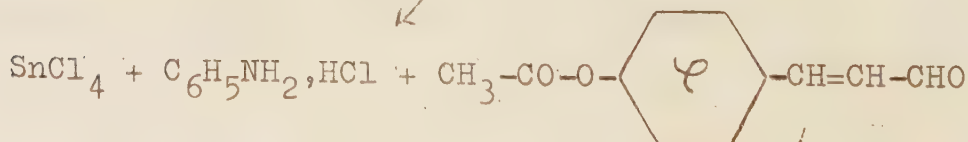
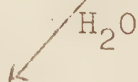
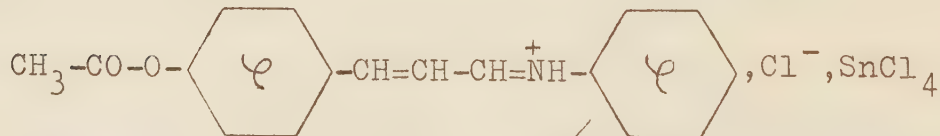
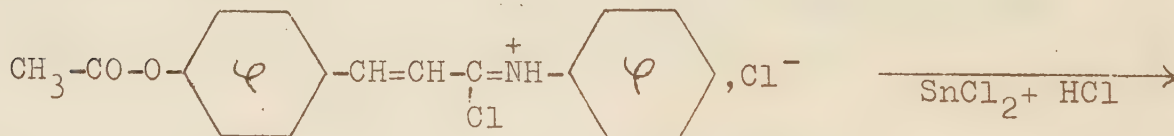
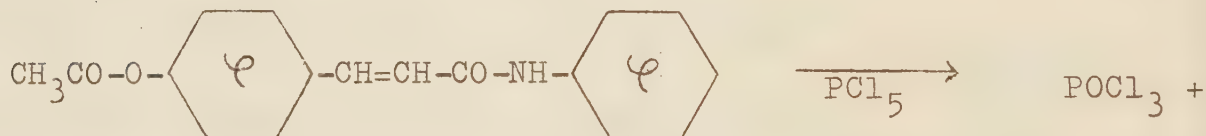
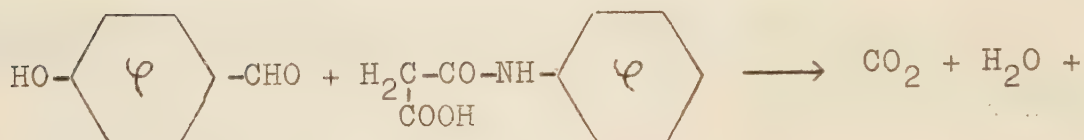
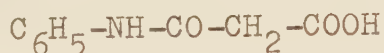
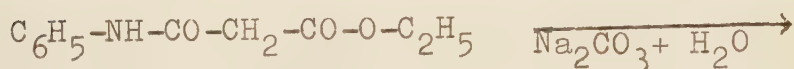
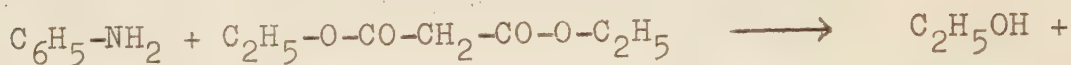
Analyse : $C_{16}H_{11}NO_3$ P.M. : 265,26

calculé :	C : 72,45 %	H : 4,15 %
-----------	-------------	------------

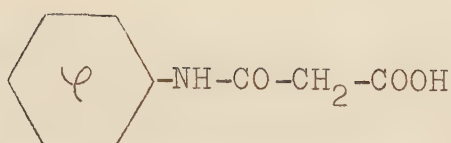
Le point de fusion observé (250° C) correspond à celui indiqué par la littérature (11) pour la (N-phénylcarbamy)-3 coumarine.

II ALDEHYDE PARAHYDROXYCINNAMIQUE

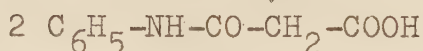
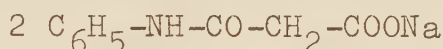
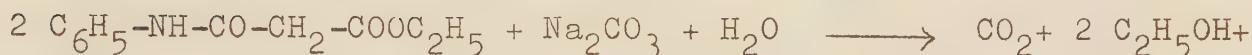
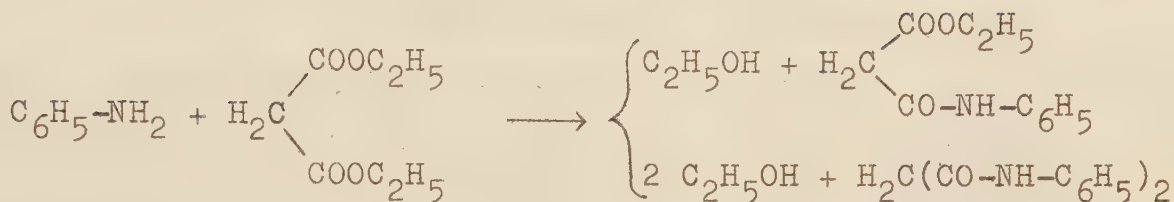
Le principe de la méthode de FREUDENBERG et GEHRKE (5) peut se résumer par le schéma ci-dessous :



Nous allons détailler maintenant chacune de ces étapes.



Acide N-phénylcarbamylacétique.



Réactifs

Aniline	93 g (1 mole)
Malonate d'éthyle	280 g (1,75 mole)
Alcool à 95° GL	700 ml
Carbonate de sodium	75 g (0,74 mole)
Eau	700 ml
HCl 10 N	200 ml (2 moles)

Le mode opératoire de la préparation du monoanilide de l'acide malonique est dû à CHATTAWAY et OLMSTED (12), compte-tenu des modifications apportées par AHLUWALIA, HAQ et RAY (13). Nous en avons modifié les conditions, étant donné que nous opérons sur des quantités de réactifs nettement plus importantes.

L'aniline et le malonate d'éthyle sont chauffés à douce ébullition pendant 2 h. dans des conditions telles que l'alcool formé distille au fur et à mesure de sa formation. La solution chaude obtenue est versée dans 700 ml d'alcool, ce qui dissout l'ester du monoanilide et précipite la majeure partie du dianilide. Ceux-ci sont séparés par filtration.

Le filtrat est additionné d'une solution de 75 g de carbonate de sodium dans 700 ml d'eau. Il y a précipitation d'une huile qui est l'ester du monoanilide malonique. Le mélange est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau jusqu'à disparition totale de l'huile. Au cours de cette opération le dianilide qui était dissous dans l'alcool précipite en totalité.

Après filtration, le filtrat est traité par 200 ml d'acide chlorhydrique concentré, ce qui provoque la précipitation

du monoanilide de l'acide malonique. Une recristallisation dans l'éther nous a conduit à 108 g d'une poudre blanche se décomposant à 131° C en accord avec la littérature (12-13). Rdt. : 60 %.

ETUDE DU RENDEMENT DE LA REACTION

Nous avons constaté que les proportions de monoanilide et de dianilide formés au cours de la condensation de l'aniline avec le malonate d'éthyle dépendent du temps de chauffage. Le rendement maximum en monoanilide est donc fonction du temps de chauffage. Nous avons également constaté que la durée de chauffage conduisant à un rendement maximum varie si on augmente les quantités de réactifs. Il est entendu que l'ébullition doit être atteinte le plus rapidement possible.

L'expérience nous a montré que ce rendement maximum est toujours de l'ordre de 60 % et que, pour obtenir ce résultat, le temps de chauffage doit être de :

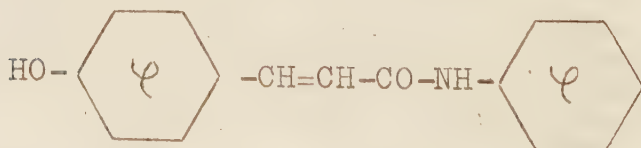
- 55 mn pour une charge de 20 g d'aniline;
- 80 mn - - - 30 g -
- 110 mn - - - 80 g -
- 115 mn - - - 100 g -

le poids de malonate d'éthyle utilisé étant toujours égal à 3 fois celui d'aniline.

Grâce à ces résultats, nous avons pu établir la relation suivante, donnant le temps de chauffage t en minutes correspondant au rendement maximum en fonction de la charge P d'aniline exprimée en grammes :

$$t = 130 - \frac{1500}{P}$$

Cette relation n'est valable que si $P \geq 30$ g.



Anilide de l'acide p-hydroxycinnamique.

Nous ne rappelons pas les réactions qui ont été indiquées plus haut.

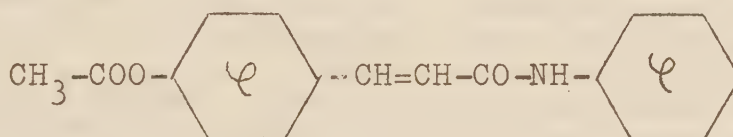
Réactifs

Parahydroxybenzaldéhyde	61 g (0,5 mole)
Acide N-phénylcarbamylacétique	90 g (0,5 mole)
Pyridine	12 ml
Pipéridine	3 ml

Le mode opératoire de cette réaction, ainsi que de celles qui suivent est dû à FREUDENBERG et GEHRKE (5). Nous y avons apporté quelques modifications que nous signalerons au fur et à mesure.

Les réactifs, placés dans un ballon de 1000 ml muni d'un réfrigérant ascendant, sont chauffés au bain-marie. La pipéridine catalyse la réaction de condensation et la pyridine la réaction de décarboxylation. Les auteurs utilisent des quantités plus faibles de ces catalyseurs, mais nous avons constaté que la vitesse de réaction était notablement plus élevée et le rendement légèrement amélioré en utilisant les quantités que nous avons indiquées.

La masse devient liquide et on observe un abondant dégagement de gaz carbonique. Après 4 à 5 heures de chauffage, la réaction est terminée et le mélange réactionnel se prend en masse. Celle-ci est lavée par de l'acide chlorhydrique dilué, puis recristallisée dans le méthanol, ce qui nous a conduit à 73 g d'un produit jaune fondant à 207-208°C en accord avec la littérature (5). Rdt. : 61 %.



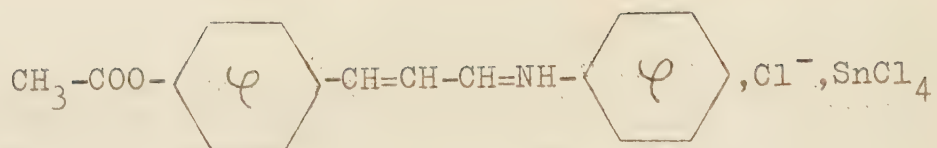
Anilide de l'acide p-acétoxycinnamique

Réactifs

Anilide de l'acide p-hydroxycinnamique	119,5 g (0,5 mole)
Anhydride acétique	100 g (1 mole)
Pyridine	200 ml

Les réactifs sont chauffés à reflux pendant 4 h. puis on laisse refroidir. L'excès d'anhydride acétique est hydrolysé par de l'eau. Le précipité obtenu est filtré, séché et recristallisé dans l'alcool, ce qui nous a conduit à 130 g d'une poudre blanche fondant à 158° C en accord avec la littérature (5). Rdt. : 92 %.

Nous avons pu constater que l'anilide de l'acide p-hydroxycinnamique est assez peu stable. Il prend rapidement une teinte verte; l'acétate, par contre, est très stable. Il y a donc intérêt à estérifier le produit au fur et à mesure de son obtention.



Chlorostannate du chlorure de N-phényl p-acétoxyccinnamaliminium

Réactifs

a) Anilide de l'acide p-acétoxyccinnamique	70,5 g (0,25 m)
Pentachlorure de phosphore	60 g (0,28 m)
Toluène anhydre	750 ml
b) Chlorure stanneux anhydre	145 g (0,76 m)
Ether anhydre	1100 ml

Le mélange des réactifs a) est placé dans un ballon de 2 l muni d'un réfrigérant ascendant. On chauffe à reflux pendant 30 mn. Par suite de la formation d'acide chlorhydrique en quantités importantes, tout passe en solution et le milieu prend une coloration jaune. Cette solution peut être utilisée telle quelle pour la réduction par la méthode de STEPHEN.

Nous avons préféré concentrer cette solution à 70 ml environ par distillation sous vide, car nous avons constaté que le rendement en était fortement accru (95 % au lieu de 40 %).

Le chlorure stanneux devant servir à la réduction est desséché par de l'anhydride acétique, lavé par de l'éther anhydre, puis mis en suspension dans 1100 ml d'éther anhydre. Par passage d'un courant gazeux d'acide chlorhydrique anhydre, il y a lente dissolution. Quand tout est dissous, une légère couche huileuse se dépose.

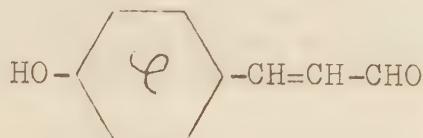
La solution réductrice est alors versée dans la solution du chlorure de phénylimine préparée précédemment, le tout étant disposé dans le ballon de 2 l que l'on ferme par un tube contenant du chlorure de calcium.

Le mélange réactionnel est agité de temps en temps et on laisse la réaction se poursuivre jusqu'à ce que l'huile qui se dépose au repos soit entièrement cristallisée. Nous avons laissé les réactifs en contact pendant 10 à 12 jours en agitant fréquemment les premiers jours, puis de moins en moins souvent; enfin, pendant les 2 ou 3 derniers jours, nous avons laissé le mélange entièrement au repos, ce qui favorise la cristallisation.

Les cristaux ainsi obtenus sont filtrés, lavés par de l'éther anhydre et séchés sous vide. Ils prennent alors une coloration rouge. Les auteurs signalent que, si la réac-

tion a été complète, le chlorostannate se liquéfie entre 180 et 200° C, alors que la liquéfaction n'a lieu que vers 125° C si la réaction a été incomplète.

Nous avons obtenu ainsi 133 g de cristaux rouges fondant à 190-192° C, ce qui prouve que la réaction a été complète (5). Rdt. : 95 %.



Aldéhyde parahydroxycinnamique

Réactifs

a) Chlorostannate précédent	57 g (0,1 mole)
Solution à 20 % de SO_3HNa	600 ml
Eau	600 ml
b) Solution de soude à 40 %	600 ml

Le chlorostannate est chauffé avec 600 ml d'une solution à 20 % de bisulfite de sodium. Tout passe en solution, puis un sel d'étain précipite. On ajoute alors 600 ml d'eau et on chauffe à reflux pendant environ 1 heure, jusqu'à ce que tout l'anhydride sulfureux soit éliminé de la solution.

Le chlorure stannique est alors filtré, lavé par de l'eau et essoré. Les eaux de lavage sont ajoutées au filtrat. Nous obtenons ainsi l'aldéhyde paraacétoxycinnamique en solution dans environ 1200 ml d'eau.

Nous avons réalisé la saponification de cet acétate en opérant sur des fractions de 200 ml de la solution précédente, chacune de ces fractions étant versée dans 100 ml de soude concentrée. Il se produit un fort échauffement, et le sel de sodium de l'aldéhyde parahydroxycinnamique précipite en jaune. Après refroidissement, nous filtrons sur Clarcel et nous essorons rapidement car malgré l'excès de réducteur, le sel s'oxyde en milieu fortement alcalin et devient brun-rouge. Malgré ces précautions, nous avons constaté une oxydation notable. Ce sel de sodium est immédiatement dissous dans de l'eau.

Les solutions aqueuses sont alors groupées et acidifiées par un courant de gaz carbonique provenant de l'évaporation de la carboglace. L'aldéhyde parahydroxycinnamique

précipite en orangé. Nous filtrons ce précipité et nous le recristallisons dans le benzène, ce qui nous conduit à 6,8 g d'une poudre jaune fondant à 139-140° C en accord avec la littérature (5). Rdt. : 46 %.

Nous avons obtenu un rendement de 61 % en opérant avec les quantités de réactifs indiquées par FREUDENBERG et GEHRKE (5), c'est-à-dire en partant de 10 g de chlorostannate. La différence de rendement est due à l'oxydation du phénate.

Analyse : $C_9H_8O_2$ P.M. : 148,15

calculé :	C : 72,97 %	H : 5,46 %
trouvé :	C : 72,79 %	H : 5,62 %

L'aldéhyde parahydroxycinnamique est assez peu stable. Il s'altère à l'air et prend une coloration orangée.

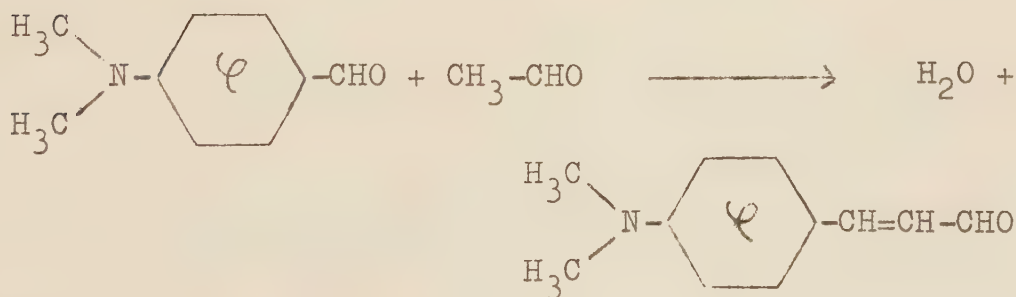
CHAPITRE 2ALDEHYDE PARADIMETHYLAMINOCINNAMIQUEA - BIBLIOGRAPHIE

L'aldéhyde paradiméthylaminocinnamique a été préparé suivant deux méthodes.

En 1907, MOEHLAU et ADAM (14), puis KOENIG, SCHRAMEK et ROESCH (15), en 1928, condensent le paralaldéhyde avec le paradiméthylaminobenzaldéhyde en milieu acide. Plus tard, en 1958, JUTZ (16) utilise une méthode détournée et part de la N-méthylaniline, de l'aldéhyde propargylique et de la N-diméthylaniline. Il prépare d'abord le (N-méthyl N-phényl)amino-3 propène-2 al qu'il condense avec la N-diméthylaniline en présence d'oxychlorure de phosphore.

B - PARTIE THEORIQUE

La méthode la plus ancienne (14-15) a l'avantage d'être simple, bien que nécessitant une purification longue du produit obtenu. Par contre, la 2ème méthode (16) nécessite des réactifs moins courants, des manipulations longues pour un rendement comparable.

C - PARTIE EXPERIMENTALERéactifs

Paradiméthylaminobenzaldéhyde	30 g (0,2 mole)
Acide sulfurique 30 N	150 ml (2,25 moles)
Acétaldéhyde	26,6 g (0,6 mole)
Soude en solution aqueuse à 10 % :	
1ère neutralisation	1080 ml (2,7 moles)
2ème neutralisation	540 ml (1,35 mole)

Nous avons opéré suivant la méthode de KOENIG, SCHRAMEK et RÖESCH (15).

Le paradiméthylaminobenzaldéhyde est dissous à 0° C dans 150 ml d'acide sulfurique. Après dissolution complète on ajoute, en agitant fortement et en maintenant la température inférieure à 3° C, 26,6 g de paralaldéhyde fraîchement distillé. Cette addition est faite goutte à goutte en 2 heures. Après addition, on laisse reposer une heure à 0° C, puis on verse sur de la glace en quantité telle qu'il en subsiste malgré la chaleur d'hydratation de l'acide sulfurique.

60 % de l'acide utilisé sont alors neutralisés par de la soude à 10 % en maintenant la température inférieure à 0° C; ceci entraîne la précipitation des polymères de l'acétaldéhyde, comme l'hexadiène-2,4 al-1. Ceux-ci sont éliminés de la solution par filtration, après que celle-ci ait été laissée au repos pendant 12 heures.

Le filtrat est alors traité par une solution aqueuse à 10 % de soude afin que 90 % de l'acide sulfurique initial soit neutralisé, la solution étant maintenue à 0° C. L'aldéhyde paradiméthylaminocinnamique précipite en brun-jaune. Il est filtré, séché, pulvérisé et extrait par de l'éther de pétrole dans un appareil de SOHXLET.

Le produit est ensuite recristallisé dans un peu d'alcool, ce qui nous a conduit à 10,8 g d'une poudre orangée fondant à 140° C, en accord avec la littérature. Rdt. : 31 %.

CHAPITRE 3

ALDEHYDES AROMATIQUES NITRÉS

A - BIBLIOGRAPHIE

Un très grand nombre d'aldéhydes mono ou polynitrés ont été préparés. Toutefois, les réactions qu'ils donnent avec les composés à groupement méthylène actif n'ont pas été étudiées.

B - PARTIE THEORIQUE

Les méthodes de préparation des aldéhydes nitrés se ramènent presque toujours à la nitration des aldéhydes. Signalons que FISHMAN (17) oxyde un alcool nitré par le permanganate de potassium.

Nous n'avons envisagé que les méthodes classiques de nitration des aldéhydes.

Il faut considérer 2 cas suivant que la fonction aldéhyde est portée par le noyau benzénique (série des aldéhydes benzoïques) ou non (série des aldéhydes cinnamiques). En effet, alors que dans le premier cas la méthode classique consiste à nitrer l'aldéhyde de départ, dans le 2ème cas il peut être plus avantageux de condenser l'acétaldéhyde avec l'aldéhyde nitré de la série benzoïque; nous étudierons donc séparément la nitration des aldéhydes et la condensation des aldéhydes nitrés avec l'acétaldéhyde.

1) Nitration des aldéhydes

Plusieurs méthodes de nitration peuvent être utilisées. Nous les avons groupées en 3 méthodes générales :

a) L'aldéhyde est ajouté au milieu nitrant

Dans ce cas on opère toujours à basse température. Le mélange nitrant peut être de 3 types :

- Acide nitrique seul : L'aldéhyde est ajouté lentement à de l'acide nitrique, généralement fumant, à une température inférieure à 0° C. Cette méthode a été utilisée pour la préparation des aldéhydes indiqués dans le tableau 1

- Acide nitrique + acide sulfurique concentré :

L'acide nitrique utilisé est soit de l'acide fumant ($d = 1,50$) soit de l'acide concentré ($d = 1,32$). Les aldéhydes qui ont été préparés par cette méthode sont indiqués dans le tableau 2

- Nitrate de potassium + acide sulfurique :

Certains auteurs utilisent indifféremment le nitrate de potassium ou l'acide nitrique. Les aldéhydes qui ont été préparés par nitration à l'aide du nitrate de potassium sont indiqués dans le tableau 3.

b) L'aldéhyde est dissous dans un acide

L'acide servant de solvant est, soit l'acide acétique, soit l'acide sulfurique. On lui ajoute alors de l'acide nitrique ou un mélange sulfonitrique, la température étant maintenue inférieure à 0°C . Il y a donc 2 cas :

- Le solvant est l'acide acétique : On utilise alors de l'acide nitrique fumant.

Le tableau 4 indique les aldéhydes qui ont été préparés par cette méthode.

- Le solvant est l'acide sulfurique : Le mélange nitrant est soit l'acide nitrique concentré, soit un mélange sulfonitrique de composition variable.

Les aldéhydes qui ont été préparés par ce procédé sont indiqués dans le tableau 5.

c) La nitration se fait à chaud

Dans certains cas (tableau 6) il est plus avantageux de chauffer l'aldéhyde avec une solution diluée d'acide nitrique.

Tableau 1 : aldéhyde ajouté à l'acide nitrique

Aldéhydes de départ	Aldéhydes obtenus	Références
Nitro-3 Hydroxy-4 benzaldéhyde	Hydroxy-4 dinitro-3,5 benzaldéhyde	18
Pipéronal	Orthonitropipéronal	19-20-21-22
Paradiméthylamino-benzaldéhyde	Nitro-3 diméthylamino-4 benzaldéhyde	23

Tableau 2 : aldéhyde ajouté à $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

Aldéhydes de départ	Aldéhydes obtenus	Références
Aldéhyde paratolui-que	Nitro-3 méthyl-4 benzaldéhyde	24
Paraméthoxybenzal-déhyde	Nitro-3 méthoxy-4 benzaldéhyde	25-26-27
Paraméthoxybenzal-déhyde	Méthoxy-4 dinitro-3,5 benzaldéhyde	28-29
Nitro-3 salicylal-déhyde ou nitro-5 salicylalaldéhyde	Dinitro-3,5 salicylaldéhyde	30

Tableau 3 : aldéhyde ajouté à $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

Aldéhydes de départ	Aldéhydes obtenus	Références
Aldéhyde paratolui-que	Nitro-3 méthyl-4 benzaldéhyde	24-31
Aldéhyde cinnamique	Aldéhydes ortho et paranitrocinnamiques	32

Tableau 4 : HNO_3 ajouté à l'aldéhyde + CH_3COOH

Aldéhydes de départ	Aldéhydes obtenus	Références
Hydroxy-3 nitro-6 benzaldéhyde	Hydroxy-3 dinitro-4,6 benzaldéhyde	18
Nitro-2 hydroxy-3 benzaldéhyde	Hydroxy-3 dinitro-2,6 benzaldéhyde	18
Aldéhyde salicylique	Aldéhydes nitro-3 et nitro-5 salicyliques	33-34
Parahydroxybenzaldehyde	Nitro-3 hydroxy-4 benzaldéhyde	35

Tableau 5 : mélange nitrant ajouté à l'aldéhyde + H_2SO_4

Aldéhydes de départ	Aldéhydes obtenus	Mélange nitrant	Références
Parahydroxybenzaldehyde	Nitro-3 hydroxy-4 benzaldéhyde	HNO_3 ($d = 1,32$)	36
Paradiméthylaminobenzaldéhyde	Nitro-3 diméthylamino-4 benzaldéhyde	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ ($d=1,32$)	37-38
Hydroxy-3 nitro-6 benzaldéhyde	Hydroxy-3 trinitro-2,4,6 benzaldéhyde	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$	18

Tableau 6 : aldéhyde + HNO₃ dilué à chaud

Aldéhydes de départ	Aldéhydes obtenus	Références
Métahydroxybenzal- déhyde	Nitro-2 hydroxy-3 ben- zaldéhyde + Hydroxy-3 nitro-4 benzaldéhyde + Hydroxy-3 nitro-6 ben- zaldéhyde	39-40-41 42-43
Aldéhyde salicylique	Aldéhydes nitro-3 et nitro-5 salicyliques	34
Parahydroxybenzal- déhyde	Nitro-3 hydroxy-4 ben- zaldéhyde	44

Signalons que MILLS et EVANS (45) dissolvent l'aldéhyde cinnamique dans l'anhydride acétique et ajoutent une solution d'acide nitrique dans l'acide acétique à la solution précédente refroidie.

2) Condensation des aldéhydes nitrés avec l'acétaldéhyde

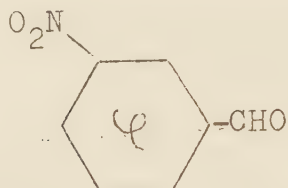
Cette méthode a été utilisée pour préparer les 3 aldéhydes nitrocinnamiques et les 2 aldéhydes nitro-3 et nitro-5 hydroxy-2 cinnamiques.

GOEHRING (46) condense le paranitrobenzaldéhyde avec l'acétaldéhyde, celui-ci servant également de solvant. Il utilise très peu de soude. BAEYER et DREWSEN (47) opèrent de façon analogue pour préparer l'orthonitrocinnamaldéhyde.

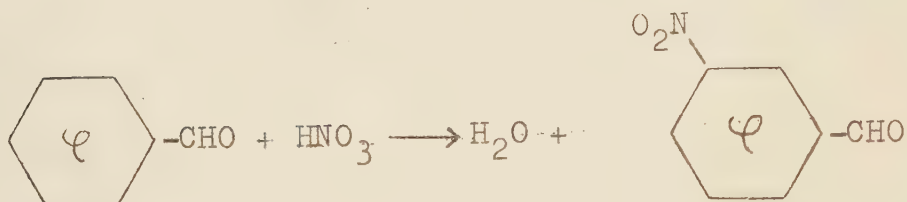
KINKELIN (48) dissous le métanitrobenzaldéhyde dans de l'alcool et ajoute de l'eau, l'acétaldéhyde et de la soude. DIEHL et EINHORN (32) opèrent de la même façon avec l'isomère ortho.

Enfin, MILLER et KINKELIN (49) utilisent cette dernière méthode pour préparer les aldéhydes hydroxy-2 cinnamiques nitrés en position 3 ou 5.

C - PARTIE EXPERIMENTALE



Mètanitrobenzaldéhyde



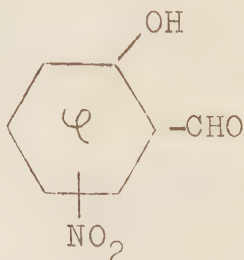
Réactifs

Benzaldéhyde	53 g (0,5 mole)
HNO ₃ fumant (d=1,49)	75 g (1,1 mole)
Acide sulfurique concentré	230 ml

Le mélange nitrant d'acide nitrique et d'acide sulfurique est refroidi à -5° C puis le benzaldéhyde est ajouté goutte à goutte à la solution maintenue à une température inférieure à 0° C et fortement agitée. Une fois l'addition terminée, l'agitation est maintenue pendant 30 mn.

Le mélange réactionnel est alors versé sur un excès de glace tel que la température reste inférieure à 0° C. Ceci entraîne la formation d'une huile qui cristallise rapidement. Le précipité est filtré puis fondu dans une solution diluée de carbonate de sodium, afin d'éliminer les traces d'acide mètanitrobenzoïque qui aurait pu se former. Le mélange ainsi obtenu est refroidi puis filtré.

Le précipité est recristallisé dans l'alcool, ce qui nous a conduit à 53 g de cristaux blancs fondant à 58° C, en accord avec la littérature (50). Rdt. : 76 %.

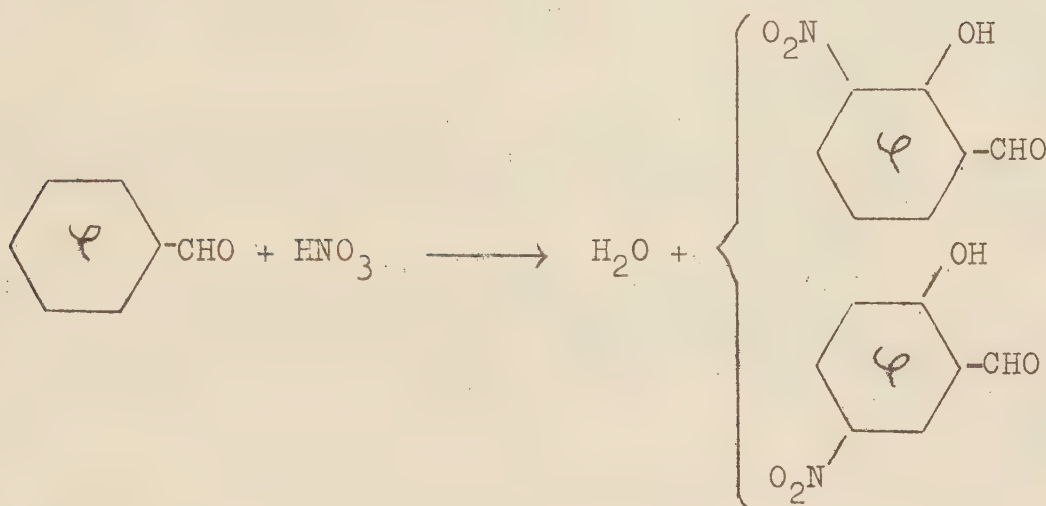


Aldéhydes nitrosalicyliques

Il existe 2 dérivés mononitrés de l'aldéhyde sali-

cylique, à savoir :

- 1'aldéhyde nitro-3 salicylique,
- 1'aldéhyde nitro-5 salicylique.



Réactifs

a) Nitration

Aldéhyde salicylique	49 g (0,4 mole)
Acide nitrique à 50 %	200 ml (2 moles)
Eau	300 ml

b) Séparation des isomères

Solution commerciale de NaHSO_3	200 ml (env. 0,8 mole)
Eau pour diluer	200 ml
HCl 10 N	250 ml

L'aldéhyde salicylique est ajouté à la solution diluée d'acide nitrique, puis le mélange est chauffé à 40° C sous bonne agitation. Une fois cette température atteinte, la réaction se poursuit sans chauffage. La température croît lentement jusqu'à 50° C puis il apparaît des vapeurs nitreuses, ce qui prouve qu'il se produit un début d'oxydation. Le mélange a alors pris une coloration rouge intense. On le verse immédiatement sur une quantité de glace telle que la température finale soit voisine de 0° C. Le précipité obtenu est filtré.

Pour séparer les isomères éventuels, nous avons utilisé la méthode suivante :

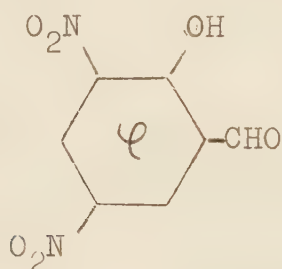
Le précipité brut est traité par 200 ml d'une solution commerciale de bisulfite de sodium que l'on dilue par 200 ml d'eau. La combinaison bisulfitique du dérivé nitré en position 3 ne précipite pas, alors que celle du dérivé nitré en position 5 est insoluble.

Nous avons constaté que presque tout passe en solution, ce qui prouve qu'au cours de la nitration il ne s'était formé que peu d'aldéhyde nitro-5 salicylique. Par acidification par l'acide chlorhydrique de la solution filtrée la combinaison bisulfite est détruite et un précipité blanc apparaît.

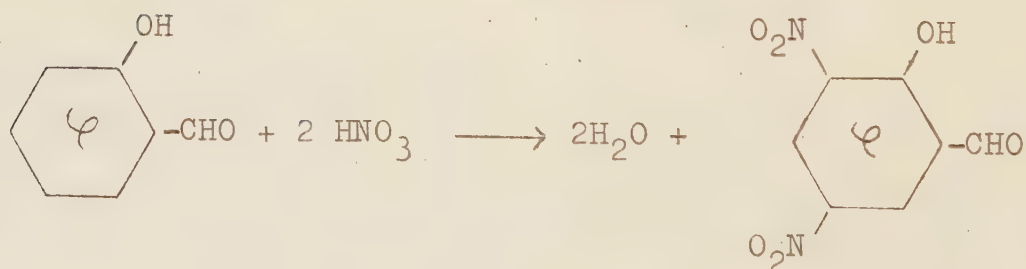
Celui-ci est filtré, lavé par de l'eau et recristallisé dans l'acide acétique dilué, ce qui nous conduit à 21 g d'une poudre blanche fondant à 108-109° C, en accord avec la littérature (34).

La combinaison bisulfite cristallisé est détruite par de l'acide chlorhydrique. Le précipité blanc est recristallisé dans un peu d'acide acétique, ce qui nous conduit à 0,9 g d'une poudre blanche fondant à 125° C, en accord avec la littérature (34).

Le rendement global est de 32 %.



Aldéhyde dinitro-3,5 salicylique.

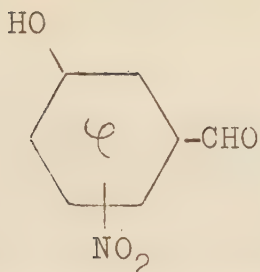


Réactifs

Aldéhyde salicylique	30,5 g (0,25 mole)
Acide nitrique (d=1,49)	150 g (2 moles)
Acide sulfurique concentré	200 ml

Nous opérons comme lors de la préparation du métanitrobenzaldéhyde.

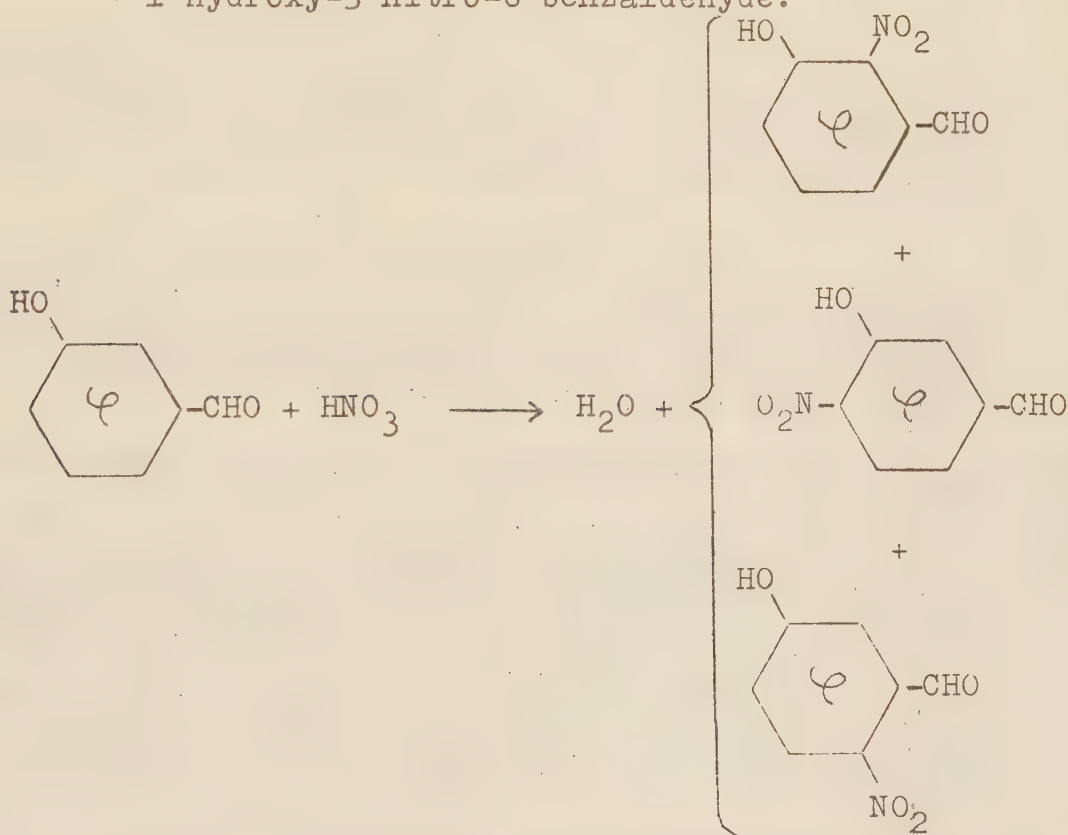
Après recristallisation dans le benzène, nous obtenons 22,3 g d'un produit jaune très pâle fondant à 61° C, en accord avec la littérature (30). Rdt. : 42 %.



Aldéhydes hydroxy-3 nitrobenzoïques.

La mononitration du méthahydroxybenzaldéhyde conduit à 3 dérivés nitrés, à savoir :

- le nitro-2 hydroxy-3 benzaldéhyde,
- l'hydroxy-3 nitro-4 benzaldéhyde,
- l'hydroxy-3 nitro-6 benzaldéhyde.



FRIEDLAENDER et SCHENCK (41) signalent que l'isomère nitré en position 2, recristallisé dans l'eau, conduit à un produit rouge fondant à 148° C, alors que recristallisé dans la ligroïne de point d'ébullition élevé il est blanc et fond à 152° C. Ne possédant pas de ce solvant, nous nous sommes contentés de recristalliser ce produit dans l'eau.

Réactifs

Méthahydroxybenzaldéhyde	98 g (0,8 mole)
Acide nitrique à 50 %	310 ml (3,3 moles)
Eau	670 ml

Le mélange nitrant est chauffé à 40° C puis on ajoute l'aldéhyde. On laisse réagir une heure. Nous avons constaté une exothermicité assez importante qui amenait la température à 50° C. Par addition de glace nous avons maintenu la température entre 40 et 50° C.

Après réaction, nous diluons le mélange réactionnel par 4.500 ml d'eau glacée. Le précipité qui apparaît à froid est filtré, lavé, séché et pulvérisé.

Ce précipité (88 g) est traité à l'ébullition, pendant 30 mn, par 400 ml de benzène. Le mélange est refroidi à 40° C et filtré, ce qui donne un précipité P₁ et un filtrat F₁.

Ce filtrat est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. Il y a d'abord entraînement du benzène, puis de l'hydroxy-3 nitro-4 benzaldéhyde qui précipite. Pour une séparation à peu près complète, nous avons obtenu 6 l. d'un mélange aqueux contenant le précipité P₂ que nous filtrons.

Le mélange résiduel est additionné d'eau, si nécessaire, afin que le volume final soit d'environ 600 ml. Il est traité pendant 30 mn, à chaud, avec du noir animal. Après filtration à chaud, le filtrat est refroidi. Le précipité P₃ qui apparaît est filtré.

Les précipités P₁, P₂, P₃ sont recristallisés dans l'eau.

Le précipité P₁ nous a conduit à 19 g d'une poudre blanche fondant à 166-167° C, ce qui correspond au point de fusion de l'hydroxy-3 nitro-6 benzaldéhyde (41-42-43).

Le précipité P₂ nous a conduit à 18 g d'une poudre jaune très pâle dont le point de fusion (126-127° C) correspond à celui de l'hydroxy-3 nitro-4 benzaldéhyde (41-42-43).

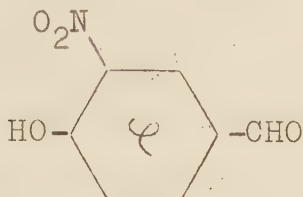
Enfin le précipité P₃ nous a conduit à 15 g d'une poudre jaune-rouge dont le point de fusion est de 115° C. Recristallisée dans le benzène, elle nous a conduit à 11 g d'une poudre jaune très pâle fondant à 128° C. Le mélange de ce produit avec l'hydroxy-3 nitro-4 benzaldéhyde obtenu précédemment fond à 127° C. Il s'agit donc de l'hydroxy-3 nitro-4 benzaldéhyde.

La solution benzénique est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau. Le résidu est traité à l'ébullition avec du noir animal, ce qui nous conduit à 0,8 g de cristaux jaune-bruns fondant à 147-148° C. Il s'agit donc du nitro-2 hydroxy-3 benzaldéhyde impur.

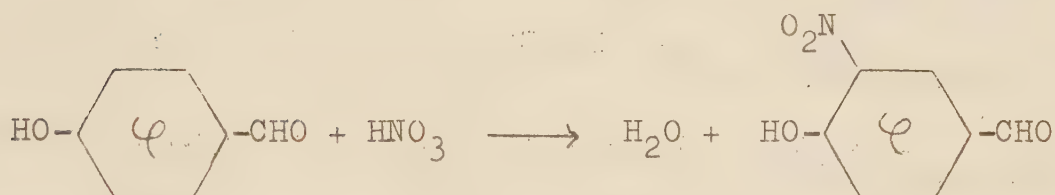
Nous obtenons donc :

- Nitro-2 hydroxy-3 benzaldéhyde	0,8 g
- Hydroxy-3 nitro-4 benzaldéhyde	29 g
- Hydroxy-3 nitro-6 benzaldéhyde	19 g
	48,8 g

soit un rendement de 36 %.



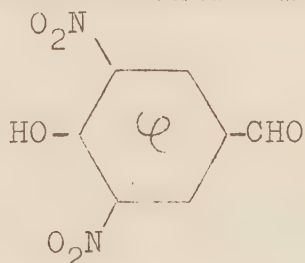
Nitro-3 hydroxy-4 benzaldéhyde



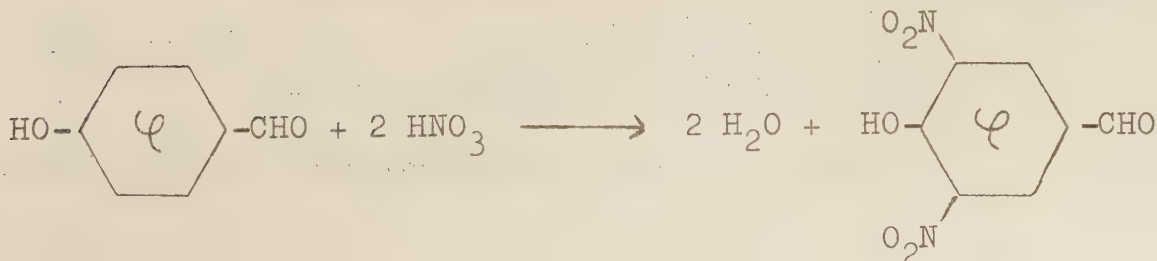
Réactifs

Parahydroxybenzaldehyde	30,5 g (0,25 mole)
Acide nitrique à 50 %	50 ml (0,5 mole)
Eau	300 ml

Les réactifs sont portés à 80° C, puis la réaction est amenée à se poursuivre sans chauffage pendant 10 mn. La solution rouge ainsi obtenue est versée sur un excès de glace de telle sorte que la température finale soit de 0° C. Après filtration, le précipité est recristallisé dans l'eau, ce qui nous conduit à 18 g d'un produit jaune très pâle fondant à 141-142° C en accord avec la littérature (36-44). Rdt. : 43 %.



Hydroxy-4 dinitro-3,5 benzaldéhyde.



Réactifs

Parahydroxybenzaldehyde	24,5 g (0,2 mole)
Acide nitrique fumant (d=1,49)	35 g (0,5 mole)
Acide sulfurique concentré	60 ml

L'aldéhyde est dissous dans l'acide sulfurique froid et la solution est refroidie à -5°C . Tout en agitant fortement, nous ajoutons l'acide nitrique, la température étant maintenue inférieure à 0°C . Sitôt l'addition terminée, le mélange est versé sur un excès de glace.

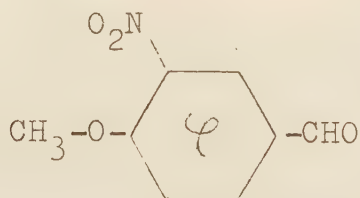
Le précipité obtenu est filtré, puis recristallisé dans l'alcool dilué, ce qui nous a conduit à 33 g d'un produit blanc fondant à $103-104^{\circ}\text{C}$, en accord avec la littérature (18). Rdt. : 79 %.

Signalons que HERZFELD (36) obtient par ce procédé le dérivé mononitré.

L'analyse confirme le fait que nous ayons obtenu le dérivé dinitré :

Analyse : $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$ P.M. : 212,12

calculé : C : 39,63 %	H : 1,89 %	N : 13,21 %
trouvé : C : 39,72 %	H : 1,99 %	N : 13,08 %



Nitro-3 méthoxy-4 benzaldéhyde.



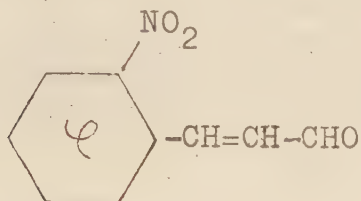
Réactifs

Aldéhyde p-anisique	55,5 g (0,4 mole)
Acide nitrique (d=1,42)	38 g (0,41 mole)
Acide sulfurique concentré	750 ml

Le mélange nitrant est refroidi à -5°C , puis on

ajoute goutte à goutte l'aldéhyde p-anisique, sous bonne agitation. Quand l'addition est terminée, l'agitation est maintenue pendant 30 mn, la température ne dépassant pas 0° C, puis le mélange est versé sur un excès de glace.

Le précipité obtenu, recristallisé dans l'alcool, nous conduit à 37 g d'un produit blanc, fondant à 83-84° C, en accord avec la littérature (25-26-27). Rdt. : 51 %.

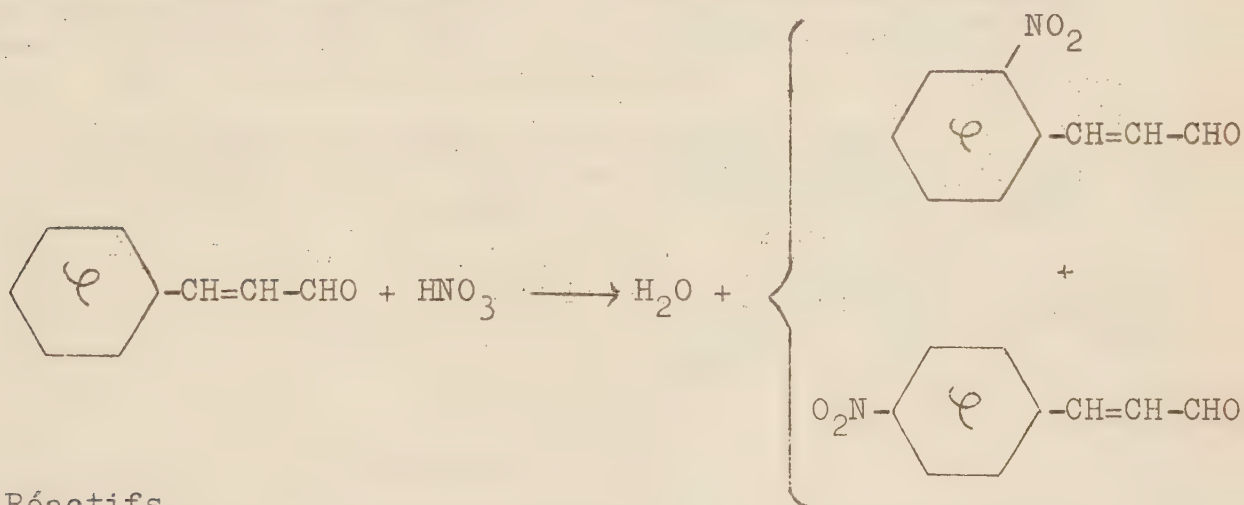


et



Orthonitrocinnamaldehyde

Paranitrocinnamaldehyde



Réactifs

Aldéhyde cinnamique	26,5 g (0,2 mole)
Acide nitrique fumant (d=1,49)	16,5 g (0,25 mole)
Acide sulfurique concentré	250 ml

Le mélange nitrant est refroidi à -5° C et l'aldéhyde est ajouté goutte à goutte sous forte agitation. La température doit être maintenue inférieure à 0° C pendant l'addition et pendant 30 mn après que celle-ci soit terminée.

Le mélange ainsi obtenu est versé sur un excès de glace; le précipité jaune obtenu est filtré et séché.

La poudre jaune est dissoute dans le minimum d'éthanol bouillant; la solution alcoolique est additionnée d'un égal volume d'une solution commerciale de bisulfite de sodium. La combinaison bisulfitique de l'isomère para précipite, alors que celle de l'isomère ortho reste en solution. Afin d'obtenir une précipitation complète on relargue par du chlorure de sodium et on laisse reposer 12 h.

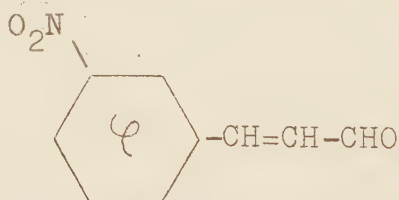
Le précipité est filtré. Il s'agit de la combinaison bisulfite du paranitrocinnamaldéhyde. Le filtrat F est utilisé pour isoler l'isomère ortho.

Le précipité précédent, qui contient du chlorure de sodium, est dissous dans l'eau chaude, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré. Nous avons constaté que la précipitation de l'aldéhyde p-nitrocinnamique n'est pas toujours complète. Dans ce cas, nous avons neutralisé la solution par de la soude. Le précipité ainsi obtenu est recristallisé dans l'alcool dilué, ce qui nous a conduit à 4,4 g d'un produit blanc fondant à 142°-143° C, en accord avec la littérature (32).

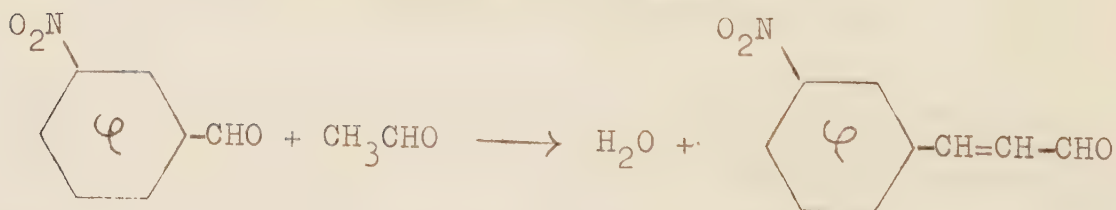
Le filtrat F est acidifié par l'acide chlorhydrique concentré, ce qui entraîne la précipitation de l'aldéhyde orthonitrocinnamique. Après recristallisation dans l'alcool, nous obtenons 5,5 g d'une poudre blanche fondant à 126°-127° C, en accord avec la littérature (32).

DIEHL et EINHORN (32) avait dilué le filtrat F par 10 fois le volume d'eau; ceci nous aurait conduit à un volume de liquide de 5 à 6 litres.

Nous avons donc obtenu 4,4 + 5,5 = 9,9 g de dérivé nitré. Rdt. : 28 %.



Métnitrocinnamaldéhyde.



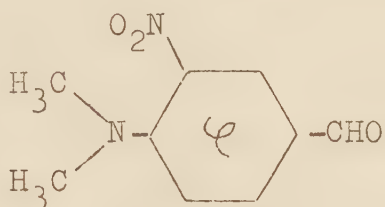
Réactifs

Métnitrobenzaldehyde	25 g (0,166 mole)
Acétylaldéhyde	8,8 g (0,2 mole)
Alcool	500 ml
Eau	1000 ml
Soude en solution aqueuse à 10%	17,5 g

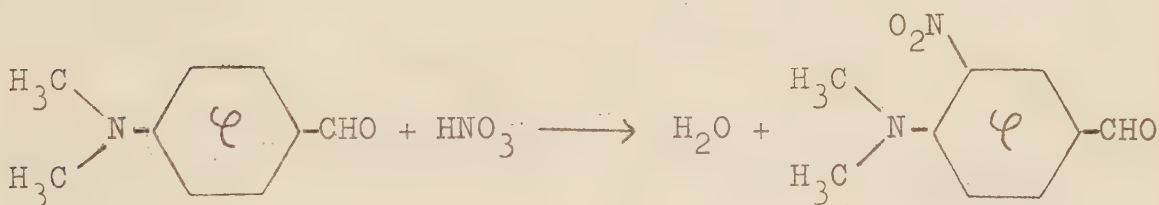
Le métnitrobenzaldehyde est dissous dans l'alcool

puis on ajoute rapidement et successivement l'eau, l'acétaldéhyde, puis la solution aqueuse de soude. KINKELIN (48) utilise du paraldehyde commercial et constate une coloration rouge-brune immédiate. Nous avons opéré avec de l'acétaldéhyde fraîchement distillé et nous n'avons constaté aucune coloration.

Après 12 h. de repos, le précipité floconneux qui est apparu est filtré et recristallisé dans l'alcool, ce qui nous a conduit à 7,1 g d'une poudre blanche fondant à 116° C, en accord avec la littérature (48). Rdt. : 24 %.



Nitro-3 diméthylamino-4 benzaldéhyde.

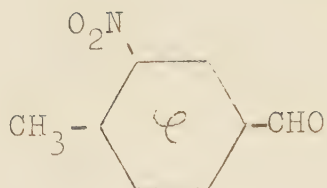


Réactifs

Paradiméthylaminobenzaldéhyde	14,9 g (0,1 mole)
Acide sulfurique concentré :	
pour dissoudre	100 ml
pour mélange nitrant	17 ml
Acide nitrique à 50 %	17 ml (0,18 mole)

Le paradiméthylaminobenzaldéhyde est dissous dans 100 ml d'acide sulfurique froid, puis la solution est refroidie à -5° C. On ajoute alors, goutte à goutte et sous bonne agitation, le mélange nitrant. Après addition complète, on verse sur un gros excès d'eau glacée, car le sulfate de l'amine est détruit en milieu très dilué et l'amine nitrée précipite en jaune. Le volume du mélange est alors de 2.500 ml environ.

Le précipité est filtré, puis recristallisé dans l'alcool, ce qui nous a conduit à 15 g d'un produit jaune fondant à 104-105° C en accord avec la littérature. Rdt. : 74 %.



Nitro-3 méthyl-4 benzaldéhyde



Réactifs

Aldéhyde p-toluique	60 g (0,5 mole)
Nitrate de potassium	55 g (0,54 mole)
Acide sulfurique concentré	300 ml

L'aldéhyde est ajouté goutte à goutte dans le mélange nitrant maintenu à une température inférieure à 0° C et fortement agité.

Après addition, la solution obtenue est versée sur de la glace, ce qui nous donne un précipité blanc, que l'on filtre et que l'on recristallise dans l'éther sulfurique. Nous obtenons ainsi 62 g d'un produit blanc fondant à 48° C, en accord avec la littérature (31). Rdt. : 74 %.

GATTERMAN (31) avait préparé le dérivé dinitré en utilisant de l'acide nitrique fumant à la place du nitrite de potassium. Cette méthode ne nous a pas permis d'arriver au résultat prévu. Ceci avait, d'ailleurs, déjà été signalé par St PFAU (51) qui a préparé le méthyl-4 dinitro-3,5 benzaldéhyde par voie détournée. D'ailleurs, ce composé ne présente guère d'intérêt pour nous, étant donné qu'il ne comporte aucun groupement auxochrome.

CHAPITRE 4

NITRILE PARANITROPHENYLACETIQUE

A - BIBLIOGRAPHIE

Le nitrile p-nitrophénylacétique est un composé qui a été souvent utilisé; en effet, il possède un groupement méthylène très actif, et il se condense donc facilement avec les aldéhydes.

B - PARTIE THEORIQUE

Connu depuis longtemps, puisque RADZISZEWSKI (52) le prépare en 1870, il a été obtenu depuis par d'assez nombreux chercheurs par nitration du cyanure de benzyle.

La nitration du cyanure de benzyle conduit aux dérivés nitrés en positions 2, 3 et 4. Les 2 premiers sont solubles dans l'alcool froid, ce qui n'est pas le cas du nitrile p-nitrophénylacétique. Il n'est pas possible de séparer les isomères ortho et méta.

D'ailleurs, il semble que plus la température de nitration est faible, plus il se forme d'isomères ortho et méta. C'est ainsi que BAKER, COOPER et INGOLD (53) réalisant la nitration à -15° C et hydrolysant en acides les nitriles nitrophénylacétiques obtenus, constatent que la nitration conduit aux 3 isomères ortho, méta et para, dans les proportions suivantes :

- isomère ortho :	16,5 %
- isomère méta :	14 %
- isomère para :	69,5 %

D'autres auteurs opèrent à température plus élevée et obtiennent presque exclusivement l'isomère para avec des rendements de 70 à 80 %.

Divers mélanges nitrants peuvent être utilisés. C'est ainsi que SALKOWSKI (54), PSCHORR, WOLFES et BUCKOW (55), G.R. ROBERTSON et STIEGLITZ (56) utilisent de l'acide nitrique fumant.

C - PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons opéré suivant la méthode de
G.R. ROBERTSON (57)



Réactifs

Cyanure de benzyle	234 g (2 moles)
Acide nitrique (d=1,42)	600 ml
Acide sulfurique concentré	600 ml
Glace	2.600 g

Le cyanure de benzyle est ajouté goutte à goutte au mélange nitrant fortement agité et maintenu à une température voisine de 10° C. Après addition, on maintient l'agitation pendant une heure, puis on verse sur 2.600 g de glace. Le précipité est filtré, puis traité à l'ébullition par 1.180 ml d'alcool à 95° GL. Tout passe en solution. Au refroidissement, le nitrile p-nitrophénylacétique précipite en blanc-jaune.

Après recristallisation dans 1300 ml d'alcool à 80 %, nous obtenons 257 g d'un produit jaune très pâle fondant à 116° C, en accord avec la littérature (57).
Rdt. : 77 %.

DEUXIEME PARTIE

CONDENSATION DES ALDEHYDES

AVEC

CERTAINS COMPOSES A GROUPEMENT METHYLENE ACTIF

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

Nous n'avons considéré que la condensation des aldéhydes avec les 3 composés suivants :

- cyanure de benzyle,
- nitrile paranitrophénylacétique,
- dicyan-1,4 butène-2 ou héténe-3 dinitrile.

A - BIBLIOGRAPHIE

De nombreux auteurs ont étudié la réaction de condensation des aldéhydes aromatiques avec certains nitriles comportant 2 atomes d'hydrogène mobiles portés par l'atome de carbone en α du groupement nitrile. Les nitriles les plus couramment utilisés sont le cyanure de benzyle et le nitrile paranitrophénylacétique.

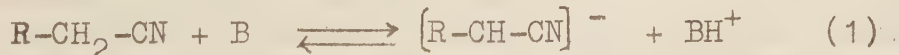
Les différents auteurs opèrent de façon analogue. Seul, varie le catalyseur qui est toujours basique. Les condensations peuvent se faire en présence de :

- éthyrate de sodium (30-58-59-60-61-62),
- soude en solution aqueuse diluée (23-63-64-65-66-67),
- pipéridine (68-69-70-71-72).

B - MECANISME DE LA REACTION

Nous avons envisagé le mécanisme proposé en 1952 par E. BRAYE, A. SCHONNE et A. BRUYLANTS (68).

Dans une première étape, un proton du groupement méthylène actif est transféré sur la base B servant d'agent de condensation. Il en résulte la formation d'un carbanion, suivant le schéma :



La réaction se poursuit par fixation de l'ion carbanionate précédent sur la forme aldéhydique de l'aldéhyde, ce qui peut s'écrire :



Enfin, dans la dernière étape s'effectue la deshydratation :



L'ion carbéniate se forme suivant l'équation (1) pour autant que les atomes d'hydrogène du groupement cyanométhylène soient suffisamment acides. Il importe donc de prouver que l'ion carbéniate se forme ou ne se forme pas dans le milieu même où se fait la réaction, et notamment en présence de l'agent de condensation. BRAYE, SCHONNE et BRUYLANTS (68) ont étudié à cet effet les spectres d'absorption de divers nitriles, d'une part dans l'alcool où ils ne sont pratiquement pas ionisés, et d'autre part en présence d'éthylate de sodium qui provoque, éventuellement, leur ionisation.

Certains nitriles se colorent intensément en présence de l'agent de condensation; c'est le cas, par exemple, du nitrile paranitrophénylacétique. Par contre, le cyanure de benzyle ne subit pas de modification optique apparente, et cependant il est presque aussi réactif que le précédent.

Ces auteurs, ayant fait une investigation spectrographique étendue aux domaines ultra-violet et visible, constatent qu'en solution alcoolique neutre les spectres des nitriles ont à peu près tous la même allure : un premier maximum se situe vers 200 mμ, et un second, toujours moins intense que le premier, vers 260 mμ. En passant du nitrile phénylacétique au nitrile paranitrophénylacétique, les auteurs n'observent pas, en ce qui concerne le maximum de 260 mμ un effet bathochrome (déplacement du maximum vers les longueurs d'onde plus grandes) mais uniquement un effet hyperchrome. En effet, le logarithme du coefficient d'extinction molaire, soit log ε, passe de 3,16 à 4,815 (d'où Δlog ε = 1,655).

En étudiant ensuite les spectres des mêmes nitriles en solution alcoolique, en présence de l'agent de condensation alcalin, ces auteurs constatent la disparition du premier maximum. Par contre, la bande 260 mμ devient plus intense, et pour les nitriles nitrés l'effet hyperchrome est accompagné d'un effet bathochrome très marqué.

Les nitriles subissent donc une ionisation avancée en présence d'alcoolate de sodium. Ceci est évidemment va-

lable si on utilise un autre agent de condensation alcalin.

Ces constatations expérimentales concernant l'effet de l'alcalinité du milieu, peuvent s'interpréter aisément par la théorie.

La transformation d'un édifice neutre en un ion carbéniate doit s'accompagner d'un double effet bathochrome et hyperchrome. Dans le nitrile paranitrophénylacétique, par exemple, la résonance est peu accentuée en milieu neutre, tandis que dans le carbéniate correspondant, la conjugaison possible du reste de la molécule avec le groupement cyano-méthylène allonge la chaîne. Il s'ensuit que la dégénérescence de structure s'accroît, d'autant plus que les 2 porteurs de charges (NO_2 et CN) sont à peu près équivalents.

Les effets bathochrome et hyperchrome provoqués par la transformation des nitriles en leurs ions peuvent être considérés comme une mesure de la différence d'énergie de résonance entre la molécule neutre et le carbéniate correspondant. Plus ces effets sont intenses, plus l'équilibre (1) doit être déplacé vers la droite.

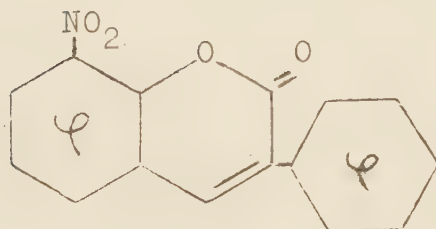
Ces auteurs arrivent aussi à la conclusion que l'introduction d'un groupement nitré sur le noyau benzénique du cyanure de benzyle augmente l'acidité, mais que l'introduction d'un groupement méthyle la diminue.

D'après ce mécanisme, il ne devrait pas y avoir d'influence sur le rendement par le fait qu'on utilise un catalyseur plutôt qu'un autre. Il semble, en fait, que bien souvent la soude donne des rendements plus élevés, la vitesse de réaction étant alors plus grande. Ceci est surtout sensible avec le cyanure de benzyle.

CHAPITRE 2

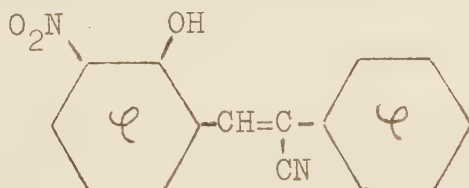
RESULTATS EXPERIMENTAUX :

A - CONDENSATION DES ALDEHYDES AVEC LE CYANURE DE BENZYLE.



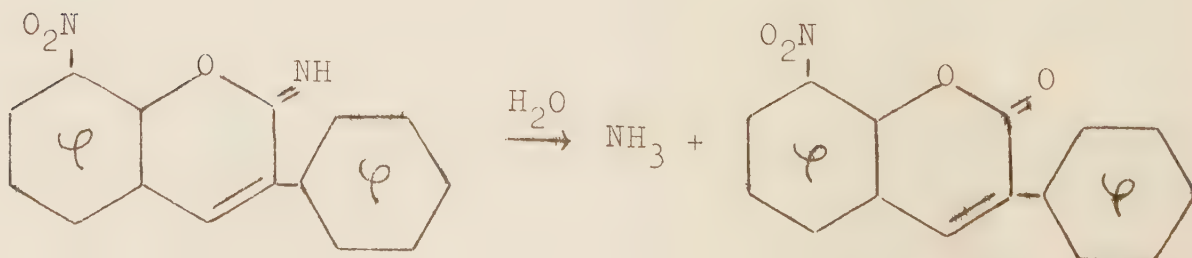
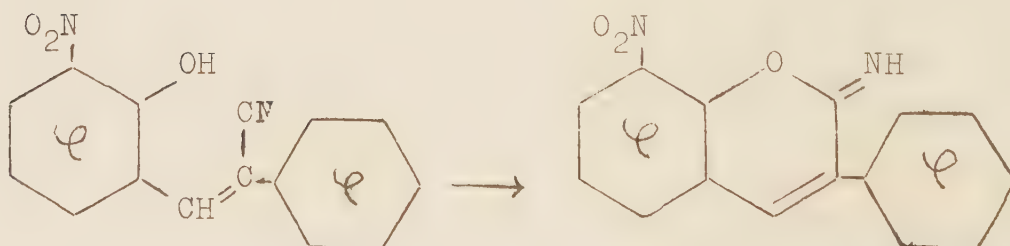
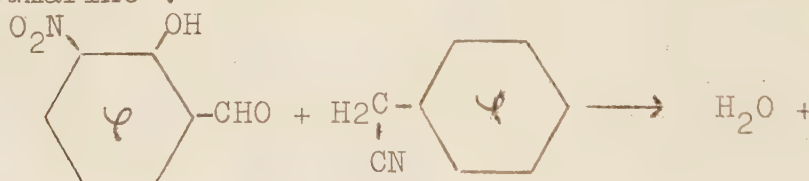
Phényl-3 nitro-8 coumarine.

Notre but était de préparer l'hydroxy-2' nitro-3' αcyanostilbène de formule :

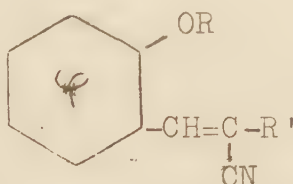


composé 1.

mais il semble y avoir eu hydrolyse en un dérivé de la coumarine :



N.P. BUU-HOÏ (65-73) a constaté récemment que, lors de la déméthylation de composés du type :



en milieu basique, il se formait une iminocoumarine instable s'hydrolysant en coumarine.

Nous pouvons admettre ici que par suite de la présence d'un groupement nitré en ortho de la fonction phénol, l'acidité de celle-ci est renforcée, si bien que l'atome d'hydrogène du groupement OH serait très mobile, et que la formation d'iminocoumarine serait facile.

Réactifs

Aldéhyde nitro-3 salicylique	3,35 g (0,02 mole)
Cyanure de benzyle	2,35 g (0,02 mole)
Soude en solution aqueuse à 10 %	10 ml
Alcool	30 ml

Les réactifs sont dissous dans l'alcool bouillant, puis on ajoute la soude. Nous observons immédiatement une coloration rouge. Après 4 heures de chauffage à reflux, le mélange est refroidi et acidifié par de l'acide chlorhydrique dilué, ce qui entraîne la précipitation de cristaux jaunes que nous filtrons et lavons par un peu d'alcool.

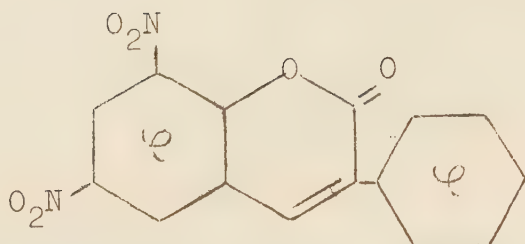
La recristallisation dans l'acide acétique nous conduit à 1,2 g de cristaux jaunes fondant à 249° C.
Rdt. : 23 %.

Analyse

Composé 1 :	$C_{15}H_{10}N_2O_3$	P.M. : 266,25
	calculé : N : 10,52 %	
Composé 2 :	$C_{15}H_9NO_4$	P.M. : 267,23
	calculé : N : 5,24 %	
	trouvé : N : 5,49 %	

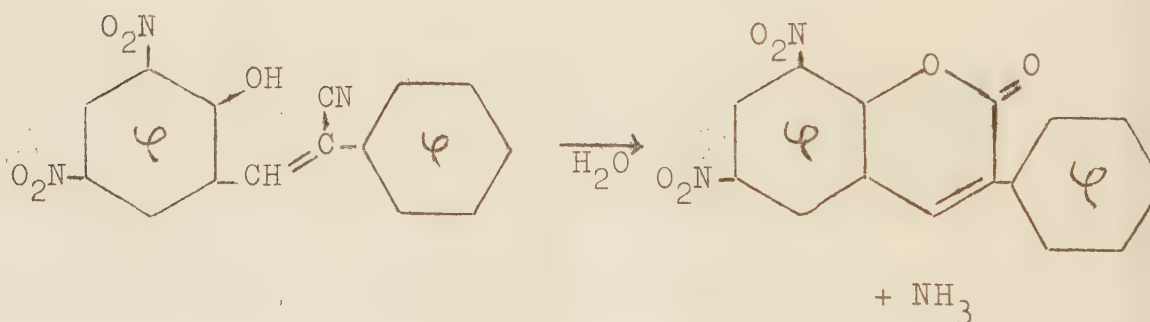
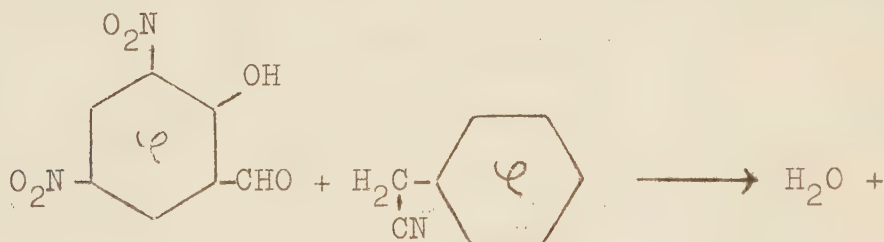
Le phényl-3 nitro-8 coumarine a été préparé par LOVETT et ROBERTS (30) par condensation du même aldéhyde avec le phényl acétate d'éthyle.

Nous avons essayé sans succès de préparer l'hydroxy-2' nitro-3' α -cyanostilbène, en réalisant la condensation en solution dans l'alcool absolu et en présence de pipéridine. Après 8 jours de chauffage, il ne semblait pas y avoir eu condensation.



Phényl-3 dinitro-6,8 coumarine.

Comme dans le cas précédent, nous n'avons pas pu éviter la formation de coumarine, suivant les réactions :

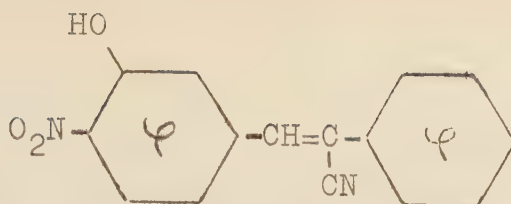


Réactifs

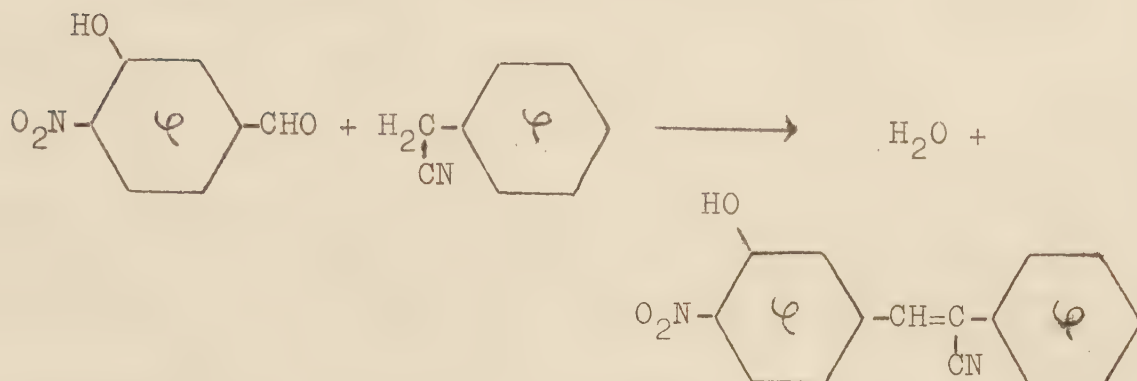
Aldéhyde dinitro-3,5 salicylique	4,25 g (0,02 mole)
Cyanure de benzyle	2,35 g (0,02 mole)
Alcool	50 ml
Soude en solution aqueuse à 10 %	10 ml

Nous opérons comme dans le cas précédent. Après recristallisation dans l'acide acétique, nous obtenons 1,3 g d'un produit jaune fondant à 245-247° C, en accord avec la littérature (30). Rdt. : 21 %.

Nos essais de préparation de l'hydroxy-2' dinitro-3',5'-cyanostilbène, avec la pipéridine comme agent de condensation sont restés infructueux.



Hydroxy-3' nitro-4' α -cyanostilbène.

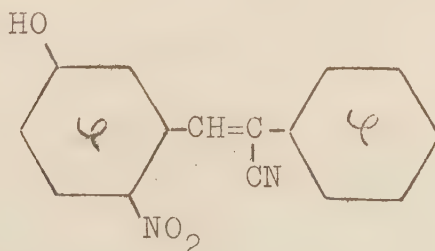


Réactifs

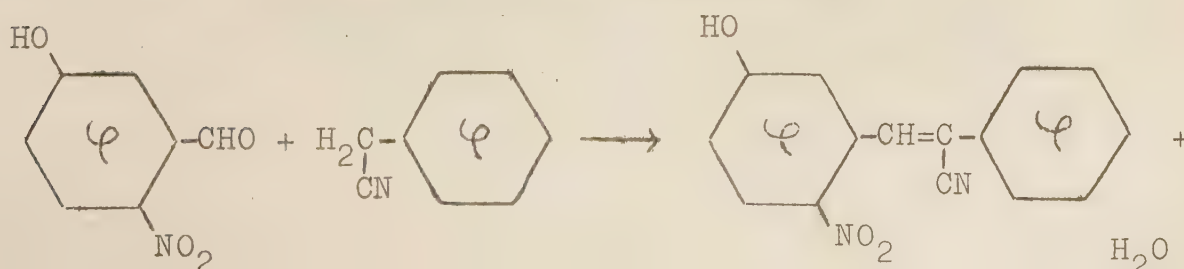
Hydroxy-3 nitro-4 benzaldéhyde	3,35 g (0,02 mole)
Cyanure de benzyle	2,35 g (0,02 mole)
Soude en solution aqueuse à 10 %	1 ml
Alcool	50 ml

Les 2 réactifs sont dissous dans l'alcool tiède, puis la solution aqueuse de soude est ajoutée à la solution. Nous observons immédiatement une coloration rouge. Le mélange est maintenu pendant 4 heures à douce ébullition, ce qui entraîne l'apparition d'un précipité. Après refroidissement, on neutralise par un peu d'acide chlorhydrique. Nous filtrons le précipité et nous le recristallisons dans l'alcool, ce qui nous conduit à 1,2 g d'une poudre jaune-vert fondant à 166-167° C. Rdt. : 22 %.

<u>Analyse</u> :	$C_{15}H_{10}N_2O_3$	P.M. 266,25		
calculé :	C : 67,66 %	H : 3,78 %	N : 10,52 %	
trouvé :	C : 67,51 %	H : 3,90 %	N : 10,64 %	



Essai d'obtention de 1'hydroxy-3' nitro-6' α -cyanostilbène.

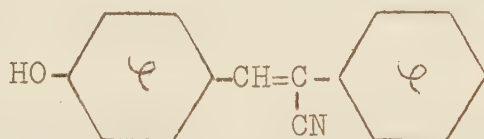


Réactifs

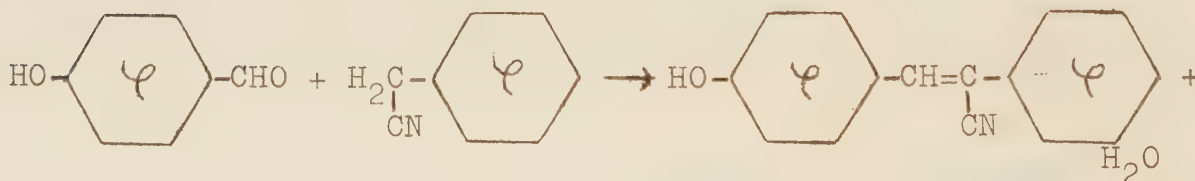
Hydroxy-3 nitro-6 benzaldéhyde	5,0 g (0,03 mole)
Cyanure de benzyle	3,5 g (0,03 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	1 ml
Alcool	50 ml

Nous opérons comme dans le cas précédent. Après 12 heures de chauffage, nous acidifions par de l'acide chlorhydrique dilué. Comme il n'apparaît pas de précipité nous diluons par de l'eau. Il n'y a pas de précipitation.

Nous supposons que le groupement nitré en ortho de la fonction aldéhyde empêche la réaction, en diminuant fortement la réactivité du groupement -CHO.



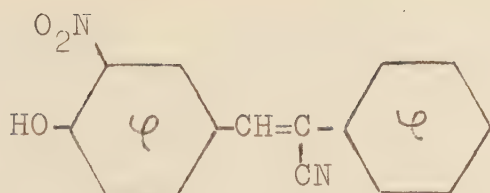
Hydroxy-4' α -cyanostilbène.



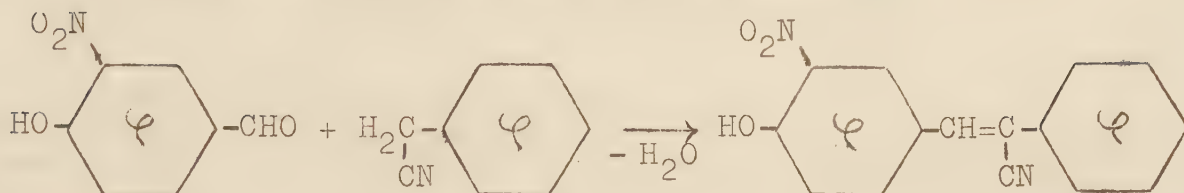
Réactifs

Parahydroxybenzaldéhyde	10 g (0,08 mole)
Cyanure de benzyle	9 g (0,08 mole)
Soude en solution aqueuse à 35 %	30 ml
Alcool	125 ml

Nous avons utilisé la méthode de BISTRZYCKI et STELLING (58) qui consiste à dissoudre les réactifs dans l'alcool puis à ajouter la soude (ou de l'alcoolate de sodium). Nous avons ensuite laissé la solution au repos pendant 3 jours, puis nous l'avons diluée par 200 ml d'eau et acidifiée par une solution 2 N d'acide acétique. Le précipité obtenu est recristallisé dans l'alcool, ce qui nous conduit à 9,2 g de cristaux blancs fondant à 193° C, en accord avec la littérature (58). Rdt. : 52 %.



Nitro-3' hydroxy-4' α -cyanostilbène.



Réactifs

Nitro-3 hydroxy-4 benzaldéhyde	4,2 g (0,025 mole)
Cyanure de benzyle	3,0 g (0,025 mole)
Pipéridine	5 gouttes
Alcool	75 ml

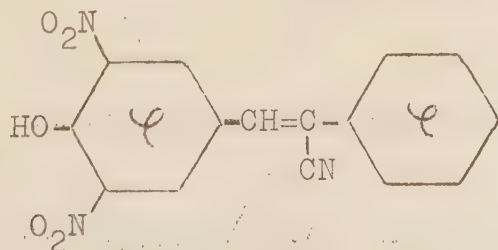
La solution chaude des réactifs est additionnée de 5 gouttes de pipéridine, ce qui provoque l'apparition d'une coloration rouge. Nous chauffons à reflux pendant 4 heures. Après une heure de chauffage, il apparaît un précipité.

Le précipité est filtré, lavé par un peu d'alcool et recristallisé dans le même solvant, ce qui nous conduit à 2,5 g de cristaux jaune-orangés fondant à 174-175° C.
Rdt. : 38 %.

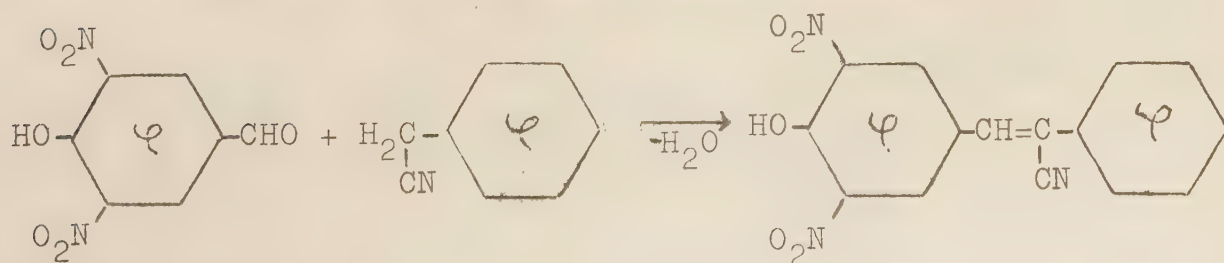
Si nous remplaçons la pipéridine par de la soude, nous précipitons le phénate de l'aldéhyde de départ et la condensation ne se fait pas.

Analyse : $C_{15}H_{10}N_2O_3$ P.M. : 266,25

calculé :	C : 67,66 %	H : 3,78 %	N : 10,52 %
trouvé :	C : 67,62 %	H : 3,86 %	N : 11,17 %



Hydroxy-4' dinitro-3',5' α -cyanostilbène.



Réactifs

Hydroxy-4 dinitro-3,5 benzaldéhyde	4,25 g (0,02 m)
Cyanure de benzyle	2,35 g (0,02 m)
Soude en solution aqueuse à 10 %	1 ml
Alcool	40 ml

Le précipité, obtenu par la méthode classique, recristallisé dans l'alcool est rouge, alors que recristallisé dans l'acide acétique il est jaune. Le premier contient du sodium; il s'agit du phénate; c'est d'ailleurs le seul phénate bien cristallisé que nous ayons obtenu.

Après recristallisation dans l'acide acétique, nous obtenons 4,2 g de cristaux jaunes fondant à 223-224° C.
Rdt. : 67 %.

Analyse : $C_{15}H_9N_3O_5$ P.M. : 311,24

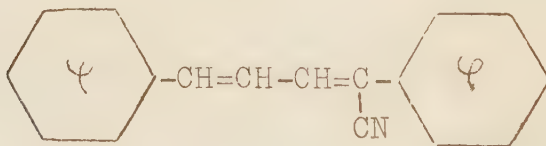
Calculé :	C : 57,88 %	H : 2,91 %	N : 13,50 %
trouvé :	C : 57,88 %	H : 3,04 %	N : 13,51 %

Phénate de sodium du composé précédent

Le composé précédent réagit bien avec la soude diluée pour donner un phénate rouge bien cristallisé. Recristallisé dans l'alcool, il est rouge et fond au-delà de 360°C.

Analyse : $C_{15}H_8N_3O_5Na$ P.M. : 333,23

Calculé :	C : 54,03 %	H : 2,42 %	N : 12,61 %
trouvé :	C : 53,89 %	H : 2,45 %	N : 12,58 %



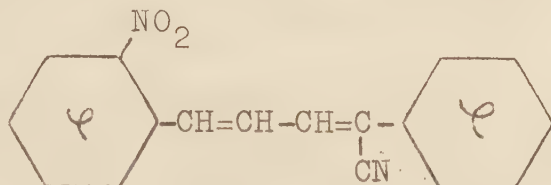
Diphényl-2,5 pentadiène-2,4 nitrile.



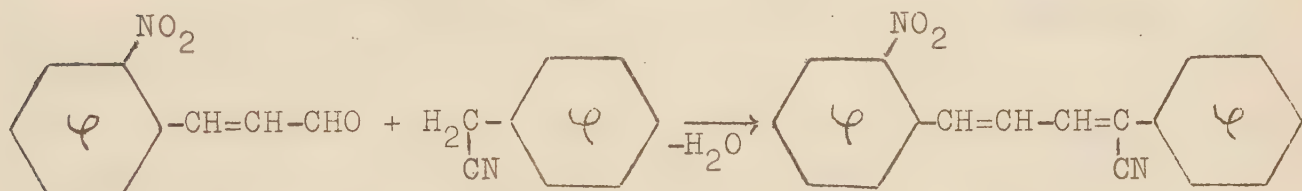
Réactifs

Aldéhyde cinnamique	2,65 g (0,02 mole)
Cyanure de benzyle	2,35 g (0,02 mole)
Soude en solution aqueuse à 10%	1 ml
Alcool	50 ml

Les réactifs sont dissous dans l'alcool froid, puis on ajoute la soude. La solution prend une coloration rouge intense et la température s'élève fortement, jusqu'à 70 ° C. On laisse refroidir, ce qui entraîne l'apparition d'un précipité, que l'on filtre et que l'on recristallise dans l'alcool. Ceci nous conduit à 3,1 g de cristaux jaunes fondant à 118-119° C, en accord avec la littérature (59). Rdt. : 67 %.



Essai de préparation du
Phényl-2(o-nitrophényl)-5 pentadiène-2,4 nitrile.

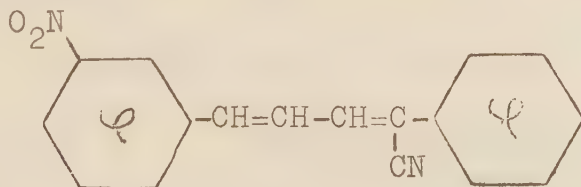


Réactifs

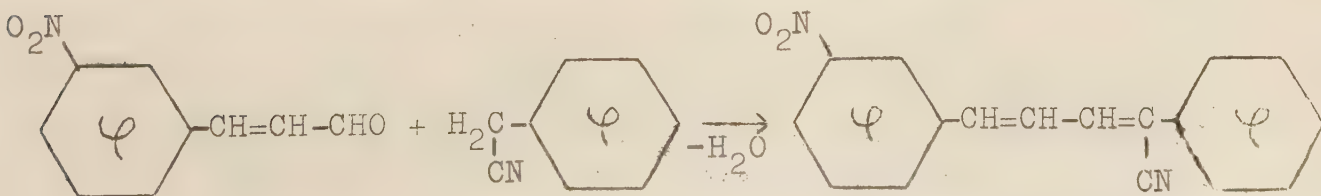
Orthonitrocinnamaldéhyde	2,7 g (0,015 mole)
Cyanure de benzyle	1,75 g (0,015 mole)
Soude en solution aqueuse à 10 %	1 ml
Alcool	25 ml

Les réactifs sont dissous dans l'alcool chaud, puis on ajoute la soude; nous observons une coloration verte. Après 6 heures de chauffage, il n'y a pas de précipitation au refroidissement. Le chauffage est repris mais sans succès.

Par acidification et dilution par l'eau, nous obtenons une huile noire non cristallisable et non distillable.



Phényl-2 (m-nitrophényl)-5 pentadiène-2,4 nitrile.



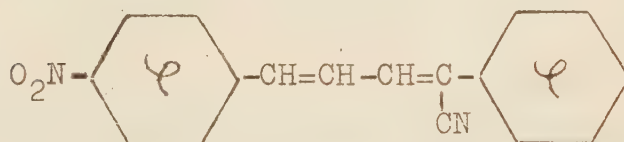
Réactifs

Métanitrocinnamaldéhyde	1,77 g (0,01 mole)
Cyanure de benzyle	1,2 g (0,01 mole)
Soude en solution aqueuse à 10 %	1 ml
Alcool	40 ml

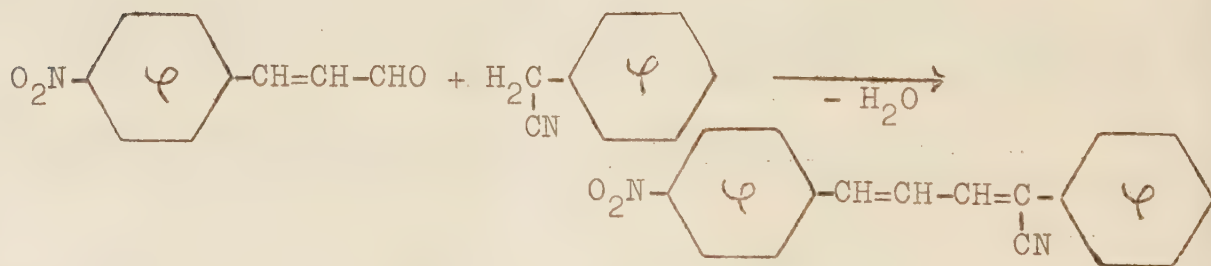
Nous opérons comme précédemment. La précipitation est presque immédiate à chaud. Après 30 mn de chauffage à reflux, nous laissons refroidir et nous filtrons. Après recristallisation dans l'alcool, nous obtenons 0,9 g d'un produit jaune fondant à 171-172° C. Rdt. : 33 %.

Analyse : $C_{17}H_{12}N_2O_2$ P.M. : 276,29

Calculé :	C : 73,90 %	H : 4,37 %	N : 10,14 %
trouvé :	C : 73,98 %	H : 4,24 %	N : 10,28 %



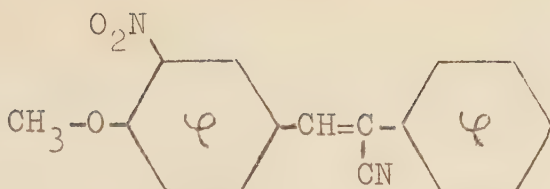
Essai de préparation du
Phényl-2(p-nitrophényl)-5 pentadiène-2,4 nitrile.



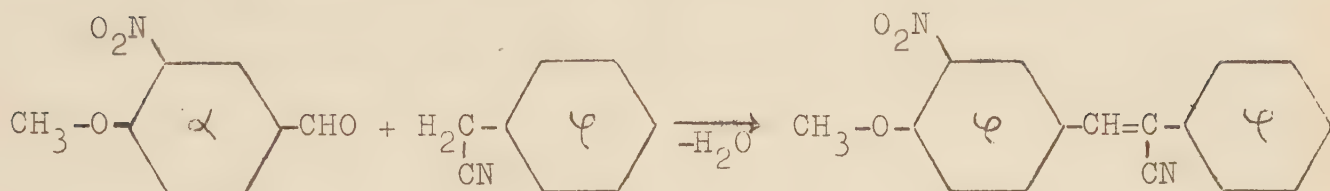
Réactifs

Paranitrocinnamaldéhyde	2,7 g (0,015 mole)
Cyanure de benzyle	1,75 g (0,015 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	1 ml
Alcool	45 ml

Après avoir opéré comme précédemment, nous obtenons 0,3 g d'un produit brut noir. Malgré d'autres essais de condensation, nous n'avons pas pu obtenir une quantité plus importante de produit. Nous n'avons pas pu le recristalliser, la recristallisation dans l'alcool redonnant un produit noir.



Nitro-3' méthoxy-4' α -cyanostilbène.



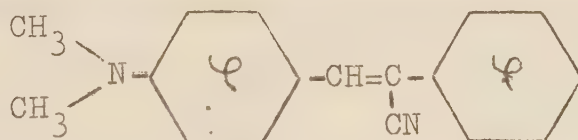
Réactifs

Métanitro p-anisaldéhyde	5,45 g (0,03 mole)
Cyanure de benzyne	3,51 g (0,03 mole)
Soude à 20 %	2 ml
Alcool	50 ml

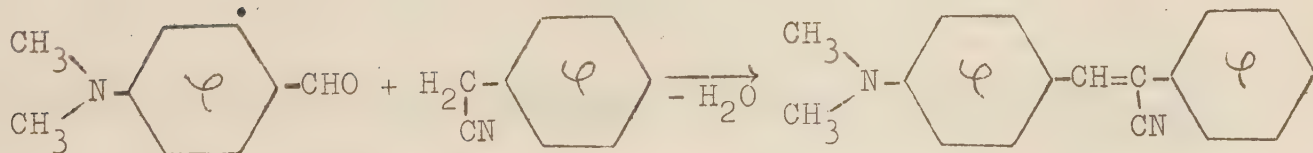
Après dissolution des réactifs dans l'alcool chaud, nous ajoutons la soude ce qui entraîne l'apparition d'une coloration rouge et la formation d'un précipité. Après quelques secondes, il y a prise en masse. Nous refroidissons et diluons par un peu d'alcool. Après filtration, nous recristallisons dans l'alcool, ce qui nous conduit à 7,1 g de cristaux jaunes fondant à 147-148° C. Rdt. : 84 %.

Analyse : $C_{16}H_{12}N_2O_3$ P.M. : 280,28

Calculé :	C : 68,56 %	H : 4,31 %	N : 9,99 %
trouvé :	C : 68,38 %	H : 4,15 %	N : 9,90 %



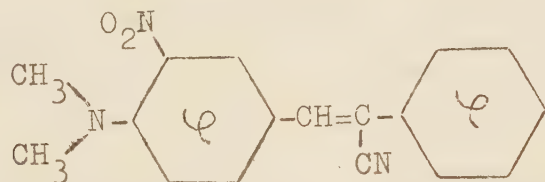
Diméthylamino-4' α cyanostilbène.



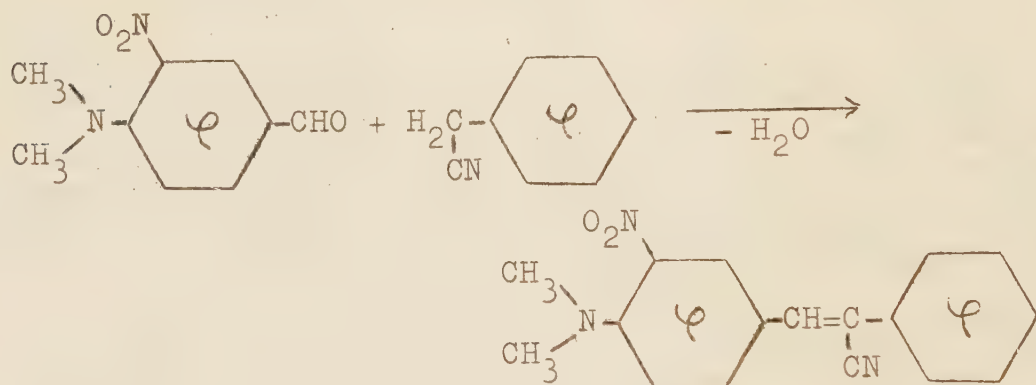
Réactifs

Paradiméthylaminobenzaldéhyde	7,5 g (0,05 mole)
Cyanure de benzyne	6,0 g (0,05 mole)
Soude en solution aqueuse à 10 %	5 ml
Alcool	100 ml

Nous opérons comme dans le cas général. Après 30 mn de chauffage, nous refroidissons et filtrons le précipité. Après recristallisation dans l'alcool, nous obtenons 11,3 g de cristaux jaunes fondant à 137° C, en accord avec la littérature (67). Rdt. : 91 %.



Nitro-3' diméthylamino-4' α -cyanostilbène.



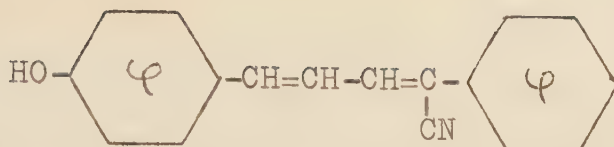
Réactifs

Nitro-3 diméthylamino-4 benzaldéhyde	3,9 g (0,02 m)
Cyanure de benzyle	2,35 g (0,02 m)
Soude en solution aqueuse à 20 %	2 ml
Alcool	40 ml

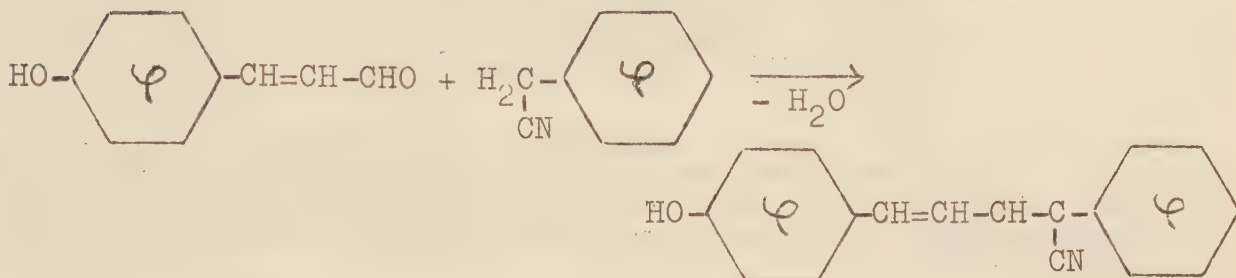
Les réactifs sont dissous dans l'alcool chaud. Avant d'ajouter la soude, nous constatons l'apparition d'une huile rouge. Par addition de soude et chauffage à reflux pendant 30 mn, l'huile cristallise. Après filtration, le précipité est recristallisé dans l'alcool ou dans l'acide acétique, ce qui nous conduit à 4,8 g de cristaux rouges fondant à 133° C. BAUER et SEYFARTH (74) signalent un point de fusion de 128° C.

Analyse : $C_{17}H_{15}N_3O_2$ P.M. : 293,31

Calculé :	C : 69,61 %	H : 5,15 %	N : 14,32 %
trouvé :	C : 69,62 %	H : 5,42 %	N : 14,41 %



Phényl-2(p-hydroxyphényl)-5 pentadiène-2,4 nitrile.



Réactifs

Aldéhyde p-hydroxycinnamique	5,5 g (0,037 mole)
Cyanure de benzyle	4,35 g (0,037 mole)
Soude en solution aqueuse à 10 %	10 ml
Alcool	45 ml

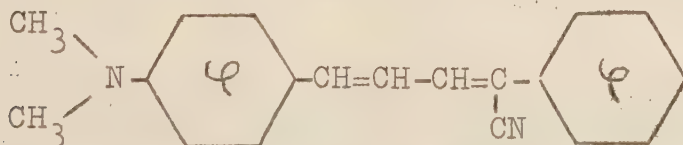
Nous opérons comme dans le cas général. Après avoir fait bouillir pendant une heure à reflux la solution rouge, nous acidifions par de l'acide acétique dilué, puis nous diluons par 50 ml d'eau, ce qui entraîne l'apparition d'un précipité rouge, que nous filtrons et que nous recristallisons dans l'alcool.

Nous obtenons ainsi 4,1 g de cristaux jaunes fondant à 212° C. Rdt. : 45 %.

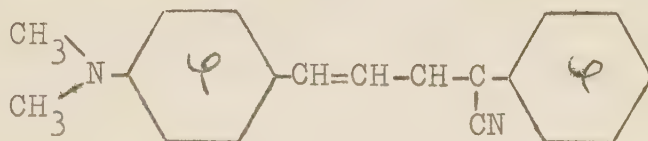
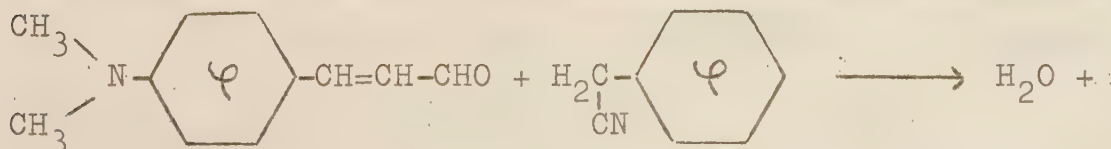
Ce composé est soluble dans la soude, ce qui explique la quantité relativement importante de soude que nous avons utilisée.

Analyse : $C_{17}H_{13}NO$ P.M. : 247,28

Calculé :	C : 82,57 %	H : 5,29 %	N : 5,66 %
trouvé :	C : 82,34 %	H : 5,33 %	N : 5,52 %



Phényl-2(p-diméthylaminophényl)-5 pentadiène-2,4 nitrile



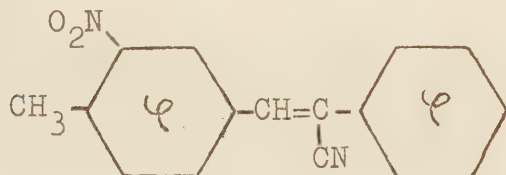
Réactifs

Aldéhyde p-diméthylaminocinnamique	8,75 g (0,05 mol)
Cyanure de benzyle	5,85 g (0,05 mol)
Soude en solution aqueuse à 20 %	5 ml
Alcool	100 ml

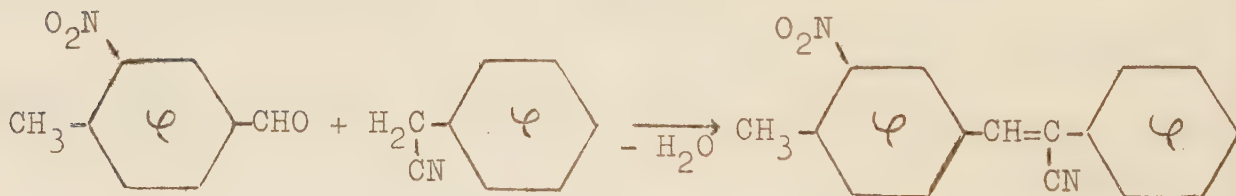
Après 30 mn de chauffage, nous refroidissons et nous filtrons le précipité. Celui-ci, recristallisé dans l'alcool nous conduit à 9,5 g de cristaux rouges fondant à 188-188,5° C. Rdt. : 69 %.

Analyse : $C_{19}H_{18}N_2$ P.M. : 274,35

Calculé :	C : 83,17 %	H : 6,61 %	N : 10,22 %
trouvé :	C : 83,14 %	H : 6,53 %	N : 10,24 %



Nitro-3' méthyl-4' α -cyanostilbène.



Réactifs

Nitro-3 méthyl-4 benzaldéhyde	4,15 g (0,025 mole)
Cyanure de benzyle	3,0 g (0,025 mole)
Soude en solution aqueuse à 10 %	1 ml
Alcool	20 ml

Après 30 mn de chauffage à reflux, nous refroidissons et nous filtrons le précipité qui apparaît. Celui-ci, recristallisé dans l'alcool, nous conduit à 4,7 g de cristaux jaunes pâles fondant à 135-136° C. Rdt. : 71 %.

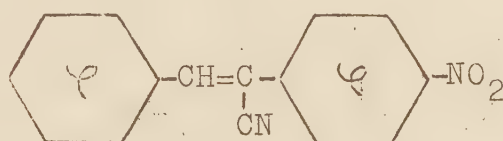
Analyse : $C_{16}H_{12}N_2O_2$ P.M. : 264,28

Calculé :	C : 72,70 %	H : 4,58 %	N : 10,60 %
trouvé :	C : 72,56 %	H : 4,52 %	N : 10,70 %

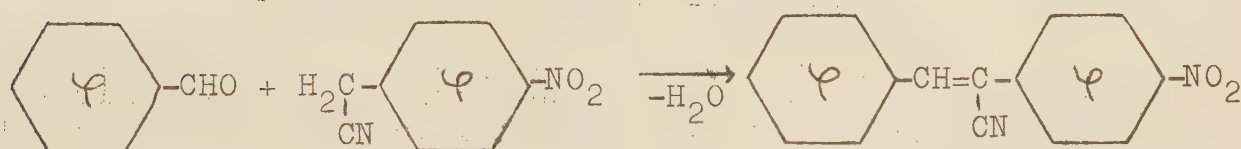
CHAPITRE 3

CONDENSATION DES ALDEHYDES AVEC LE NITRILE PARANITROPHENYLACETIQUE

Le mode opératoire consiste à dissoudre les réactifs dans l'alcool chaud, et à ajouter le catalyseur, soude ou pipéridine. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant un temps variable. Après refroidissement, le précipité est filtré.



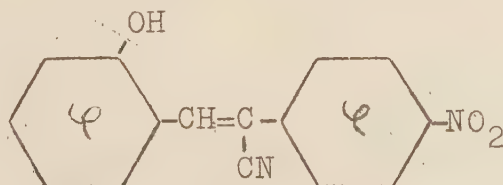
Nitro-4' -cyanostilbène.



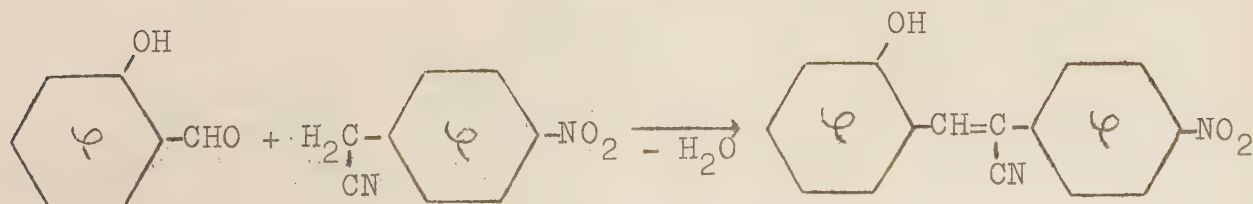
Réactifs

Benzaldéhyde	21,2 g (0,2 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	32,5 g (0,2 mole)
Soude en solution aqueuse à 40 %	1 ml
Alcool	250 ml

Après 5 mn de chauffage, il y a prise en masse. Le précipité est recristallisé dans l'alcool, ce qui nous conduit à 41 g d'un produit blanc-jaune fondant à 171° C, en accord avec la littérature (61). Rdt. : 82 %.



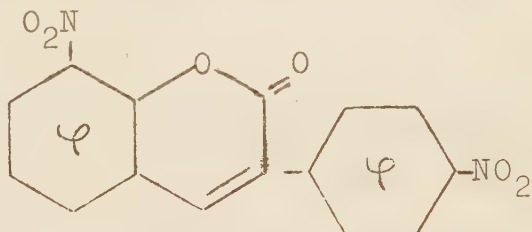
Hydroxy-2' nitro-4' -cyanostilbène.



Réactifs

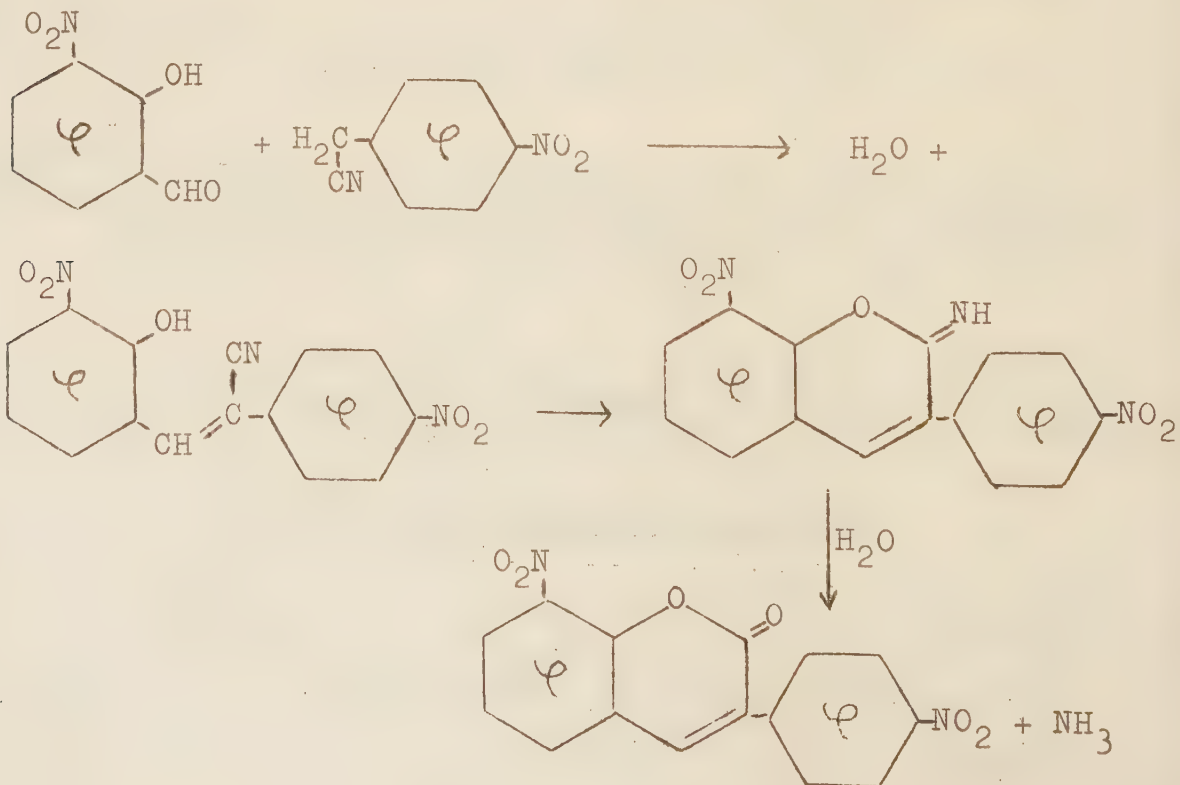
Aldéhyde salicylique	12,2 g (0,1 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	16,2 g (0,1 mole)
Pipéridine	5 gouttes
Alcool	75 ml

Nous chauffons à reflux pendant 30 mn. Le précipité obtenu est recristallisé dans l'alcool, ce qui nous conduit à 16,9 g de cristaux jaunes fondant à 178-179° C, en accord avec la littérature (70). Rdt. : 63 %.



(p-nitrophényl)-3 nitro-8 coumarine.

Nous avons obtenu ce composé par condensation de l'aldéhyde nitro-3 salicylique. Nous pensions obtenir l'hydroxy-2' dinitro-3', 4α-cyanostilbène, mais comme dans le cas de la condensation de cet aldéhyde avec le cyanure de benzyle, nous n'avons pas pu éviter la formation de coumarine. Il s'est donc produit les réactions suivantes :



Réactifs

Aldéhyde nitro-3 salicylique	3,35 g (0,02 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	3,25 g (0,02 mole)
Soude en solution aqueuse à 10 %	1 ml
Alcool	50 ml

Après 30 mn de chauffage, nous refroidissons et nous acidifions par de l'acide acétique dilué. Le précipité jaune est recristallisé dans l'acide acétique, ce qui nous a conduit à 2,5 g de cristaux jaunes pâles fondant à 236-237°C. Rdt.: 40%.

Analyse : $C_{15}H_8N_2O_6$ P.M. : 312,23

Calculé : C : 57,69 % H : 2,58 % N : 8,97 %
trouvé : C : 57,70 % H : 2,73 % N : 9,37 %

Pour l'hydroxy-2' dinitro-3',4 α -cyanostilbène on aurait :

$C_{15}H_9N_3O_5$ P.M. : 311,23

Calculé : C : 57,88 % H : 2,91 % N : 13,50 %.

Spectre infra-rouge n° 1

Nous pouvons constater :

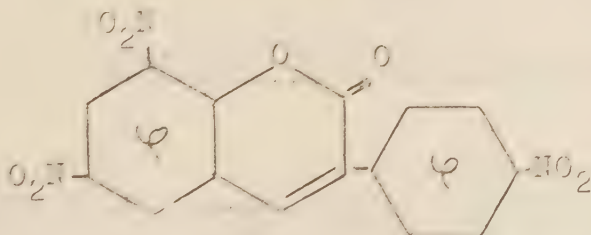
1) Qu'il n'y a pas de bandes caractéristiques des nitriles à 2.200 cm^{-1} , ni des phénols vers 3.500 cm^{-1} .

2) Une bande très intense à 1740 cm^{-1} , caractéristique des δ -lactones.

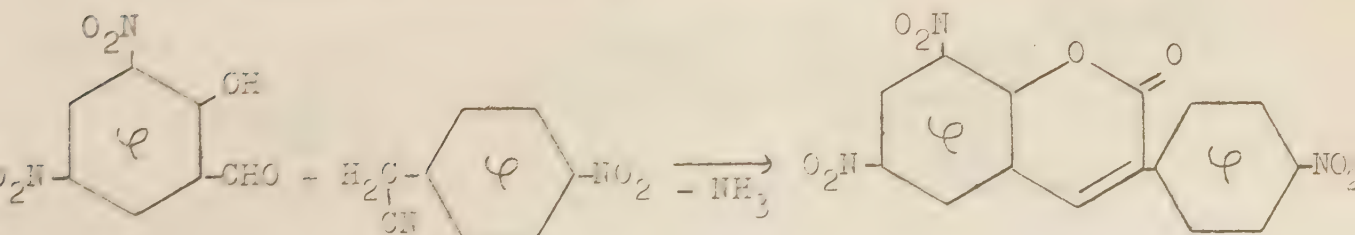
3) Une bande moyenne à 1220 cm^{-1} que l'on peut attribuer à un groupe carbonyle.

La condensation de l'aldéhyde nitro-3 salicylique avec le nitrile p-nitrophénylacétique, en présence de pipéridine conduit à des traces de (p-nitrophényl)-3 dinitro-6,8 coumarine.

Nous n'avons pas pu obtenir l'hydroxy-2' dinitro-3',4 α -cyanostilbène.



(p-nitrophényl)-3 dinitro-6,8 coumarine.



Réactifs

Aldéhyde dinitro-3,5 salicylique	2,12 g (0,01 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	1,62 g (0,01 mole)
Pipéridine	5 gouttes
Alcool	30 ml

Après 5 mn de chauffage à reflux, il y a prise en masse. Le précipité, recristallisé dans l'acide acétique, nous conduit à 2,2 g de cristaux jaunes fondant à 269-270° C. Rdt. : 61 %.

Analyse : $C_{15}H_7N_3O_8$ P.M. : 357,23.

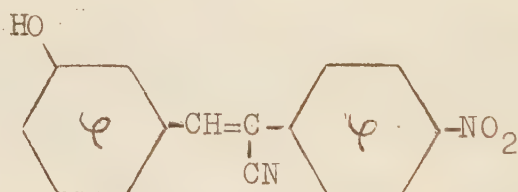
Calculé :	C : 50,43 %	H : 1,98 %	N : 11,76 %
trouvé :	C : 50,87 %	H : 2,37 %	N : 11,97 %

Pour l'hydroxy-2' trinitro-3',4,5' α -cyanostilbène on aurait :

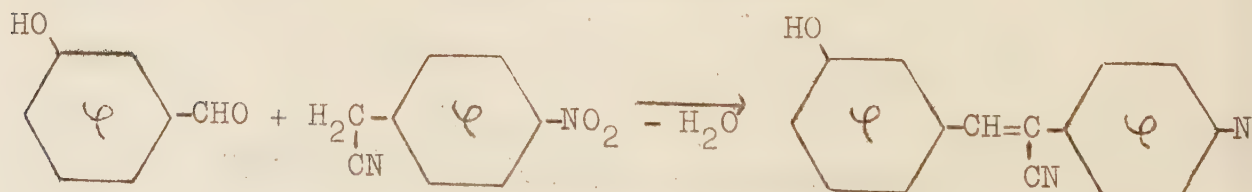
$C_{15}H_8N_4O_7$	P.M. : 356,23
Calculé :	C : 50,57 % H : 2,29 % N : 15,73 %

Spectre infra-rouge n° 2

Comme dans le cas précédent, nous constatons une bande intense à 1750 cm^{-1} caractéristique des δ -lactones. Par contre, il n'y a pas de bandes caractéristiques des nitriles, ni des phénols.



Hydroxy-3' nitro-4 α -cyanostilbène.



Réactifs

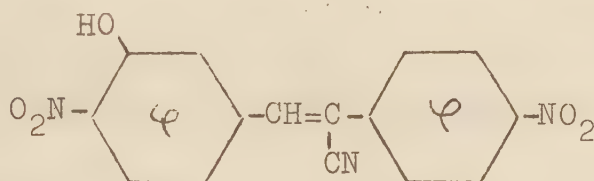
Métahydroxybenzaldéhyde	12,2 g (0,1 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	16,2 g (0,1 mole)
Pipéridine	5 gouttes
Alcool	100 ml

Nous chauffons à reflux pendant 30 mn. Le précipité, recristallisé dans l'alcool, nous conduit à 16,2 g de cristaux jaunes fondant à 239-240° C. Rdt. : 61 %.

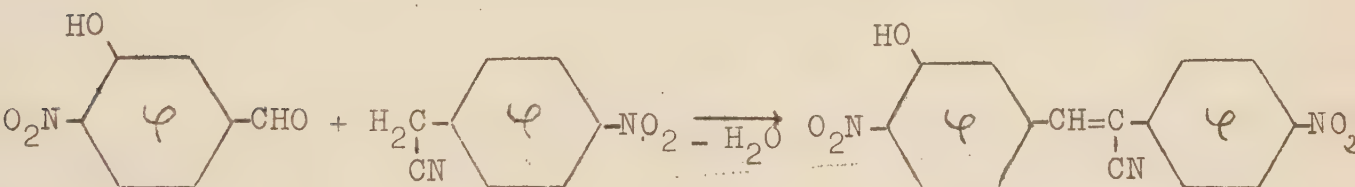
Analyse : $C_{15}H_{10}N_2O_3$ P.M. : 266,25
 Calculé : C : 67,66 % H : 3,78 % N : 10,52 %
 trouvé : C : 67,77 % H : 3,70 % N : 10,48 %

MERCKX (70) a préparé ce composé en 1949, mais ne l'a pas isolé. Après la condensation, il traite le composé obtenu par de l'anhydride acétique, ce qui le conduit à l'acétoxy-3' nitro-4 α -cyanostilbène.

L'acétylation du composé que nous avons obtenu conduit à des cristaux jaunes fondant à 142° C, en accord avec la littérature (70).



Essai de préparation de
 1'hydroxy-3' dinitro-4,4'α-cyanostilbène.



Réactifs

Hydroxy-3 nitro-4 benzaldéhyde	3,35 g (0,02 Mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	3,25 g (0,02 Mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	1 ml
Alcool	50 ml

Nous chauffons à reflux pendant 2 heures, puis nous acidifions par un peu d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité, recristallisé dans l'alcool ou dans l'acide acétique nous conduit à 1,8 g de lamelles jaunes fondant à 166-167° C qui ne correspondent pas au produit attendu.

Analyse : $C_{15}H_9N_3O_5$ P.M. : 311,24
 Calculé : C : 57,88 % H : 2,91 % N : 13,50 %
 trouvé : C : 62,08 % H : 4,00 % N : 9,45 %

D'autres essais ont été effectués en modifiant les

conditions (durée de chauffage une heure, pas d'acidification après réaction), mais nous avons obtenu les mêmes résultats.

Spectre infra-rouge n° 3

Nous constatons :

1) L'absence de bande vers 3.400 cm^{-1} . Il n'y a donc pas de fonction phénol.

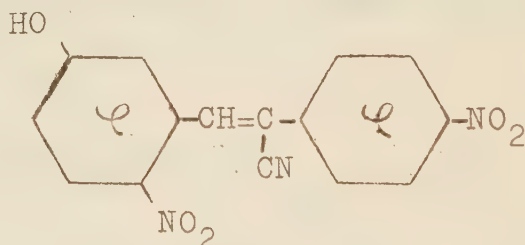
2) L'absence de bande vers 2.250 cm^{-1} . Il n'y a donc pas de fonction nitrile.

3) Une bande très intense à 1710 cm^{-1} caractéristique du groupe carbonyle.

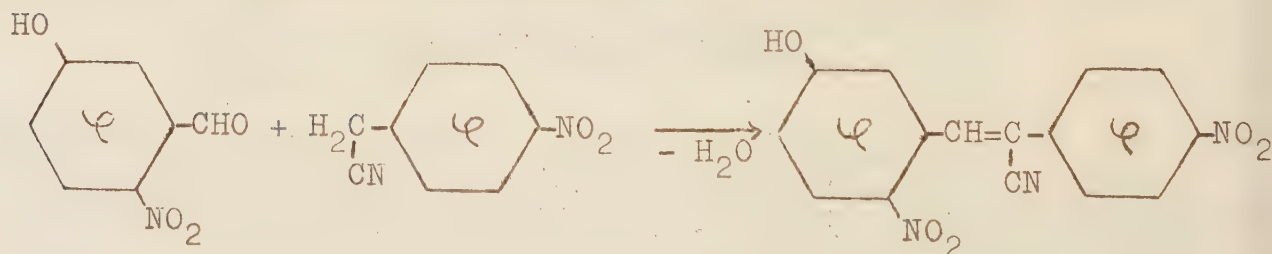
4) Les bandes 1430 cm^{-1} - 1275 cm^{-1} - 1265 cm^{-1} que nous pouvons attribuer à une fonction acide.

5) Les bandes 1410 cm^{-1} - 1225 cm^{-1} que nous pouvons peut-être attribuer à une fonction phénol, malgré l'absence de la bande 3.450 cm^{-1} . Par contre, la bande 3.050 cm^{-1} peut être attribuée à un groupement -OH avec liaison intramoléculaire.

Ces données ne nous ont pas permis de déterminer la formule du composé obtenu.



Hydroxy-3' dinitro-4,6' α -cyanostilbène.



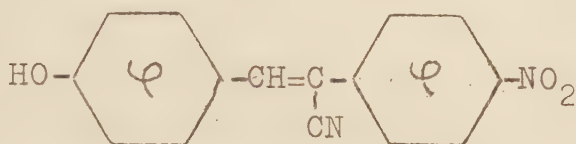
Réactifs

Hydroxy-3 nitro-6 benzaldéhyde	5,0 g (0,03 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	4,9 g (0,03 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	1 ml
Alcool	50 ml

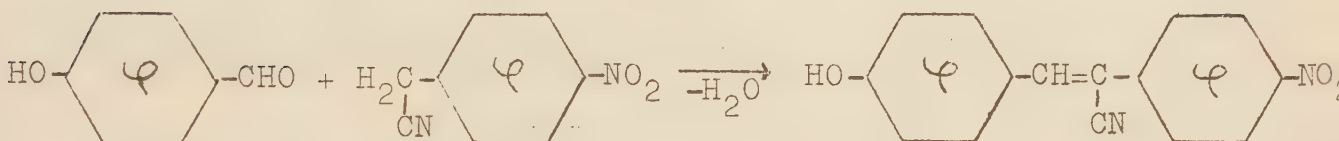
Après 6 heures de chauffage à reflux, nous acidifions par un peu d'acide chlorhydrique dilué. Le précipité est recristallisé dans un peu d'alcool, ce qui nous a conduit à 3,2 g de cristaux bleu-verts pâles fondant à $254-255^{\circ}\text{C}$. Rdt : 34 %.

Analyse : $C_{15}H_9N_3O_5$ P.M. : 311,24

Calculé : C : 57,88 % H : 2,91 % N : 13,50 %
trouvé : C : 57,75 % H : 3,13 % N : 13,51 %



Nitro-4 hydroxy-4' α -cyanostilbène.



Réactifs

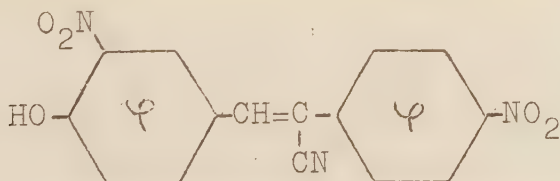
Aldéhyde p-hydroxybenzoïque	12,2 g (0,1 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	16,2 g (0,1 mole)
Pipéridine	5 ml
Alcool	150 ml

Nous chauffons à reflux pendant 30 mn. Le précipité est recristallisé dans l'alcool, ce qui nous conduit à 16,5 g. de cristaux jaunes fondant à 226-227° C (Tube de Thiele).
Rdt. : 62 %.

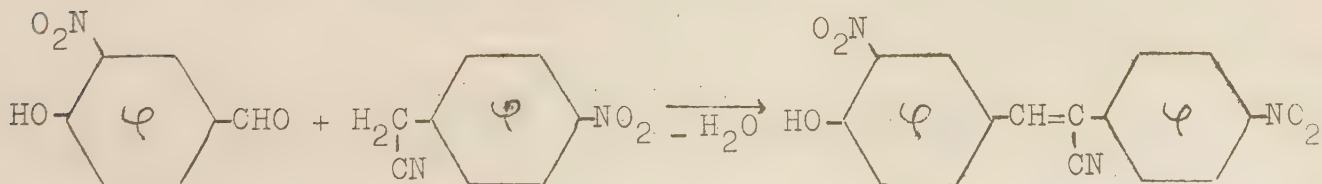
MERCKX (71) signale un point de fusion de 218-219 °C. L'analyse confirmant que notre produit est pur, nous sommes amenés à supposer que le point de fusion du nitro-4 hydroxy-4' α -cyanostilbène est bien de 226-227° C.

Analyse : $C_{15}H_{10}N_2O_3$ P.M. : 266,25

Calculé : C : 67,66 % H : 3,78 % N : 10,52 %
trouvé : C : 67,51 % H : 3,80 % N : 10,68 %



Hydroxy-4' dinitro-3',4 α -cyanostilbène.



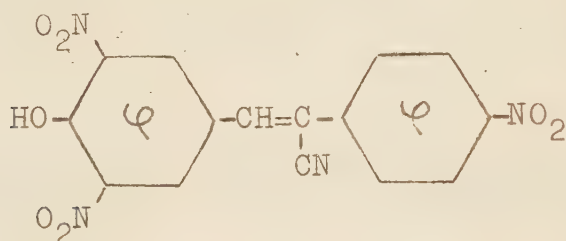
Réactifs

Nitro-3 hydroxy-4 benzaldéhyde	4,2 g (0,025 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	4,1 g (0,025 mole)
Pipéridine	5 gouttes
Alcool	100 ml

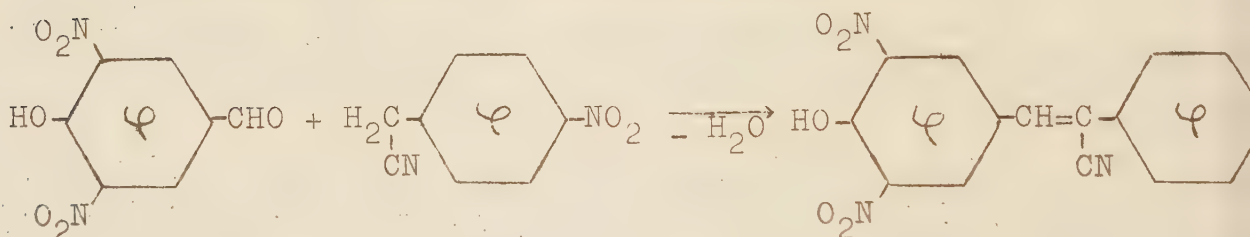
Nous chauffons à reflux pendant 30 mn. Après recristallisation dans l'acide acétique, nous obtenons 3,9 g de cristaux jaunes fondant à 226-227° C. Rdt. : 50 %.

Analyse : $C_{15}H_9N_3O_5$ P.M. : 311,24

Calculé :	C : 57,88 %	H : 2,91 %	N : 13,50 %
trouvé :	C : 58,16 %	H : 3,00 %	N : 13,43 %



Hydroxy-4' trinitro-3',5',4α-cyanostilbène.



Réactifs

Hydroxy-4 dinitro-3,5 benzaldéhyde	4,25 g (0,02 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	3,25 g (0,02 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	5 ml
Alcool	60 ml

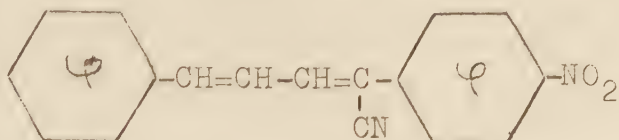
Nous avons été obligé d'utiliser une quantité relativement importante de catalyseur, étant donné que la réaction n'avait pas lieu avec des quantités plus faibles. Cela provient de ce que l'aldéhyde de départ, fortement acide, se combine aisément avec la soude ou la pipéridine.

Un essai de condensation a été fait en présence de 5 ml de pipéridine, mais la durée de chauffage a été de 2 heures, alors qu'elle n'est que de 30 mn en présence de soude.

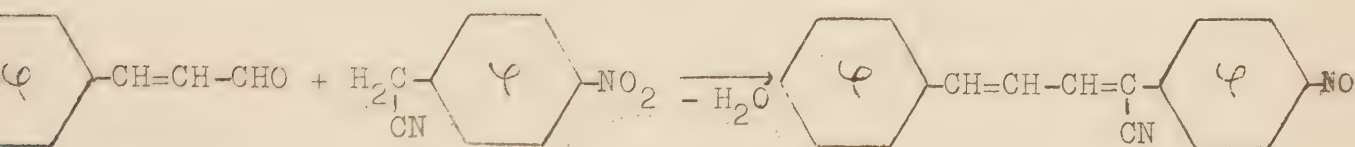
Le précipité est recristallisé dans l'acide acétique. Dans le premier cas, nous avons obtenu 4,5 g de cristaux jaunes fondant à 224-225° C. Rdt : 63 % (59 % en présence de pipéridine).

analyse : $C_{15}H_8N_4O_7$ P.M. : 356,28

calculé : C : 50,57 % H : 2,26 % N : 15,73 %
trouvé : C : 50,66 % H : 2,22 % N : 16,34 %



P-nitrophényl-2 phényl-5 pentadiène-2,4 nitrile.

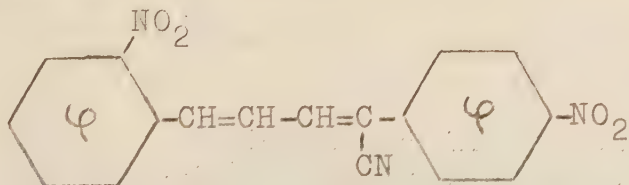


actifs

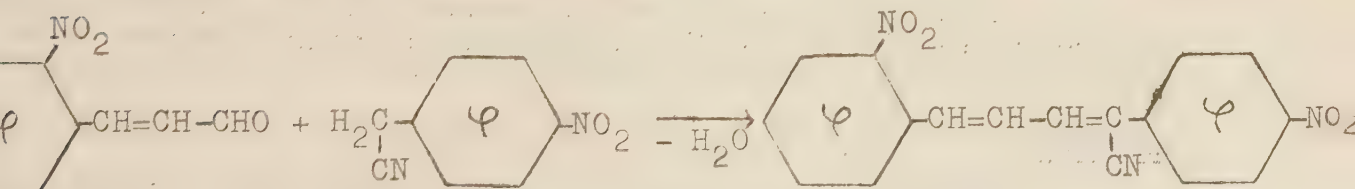
Aldéhyde cinnamique	8,5 g (0,064 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	10 g (0,066 mole)
Ethylate de sodium dans l'alcool	1 ml
Alcool	100 ml

Nous avons utilisé le mode opératoire de HINRICHSEN et MER (62) qui consiste à chauffer à reflux pendant 30 mn la solution alcoolique des réactifs additionnée d'éthylate de sodium.

Après recristallisation dans l'alcool, nous sommes contents à 6,6 g de cristaux jaunes fondant à 208-210° C, en accord avec la littérature (61-62). Rdt : 35 %.



P-nitrophényl-2 o-nitrophényl-5 pentadiène-2,4 nitrile.



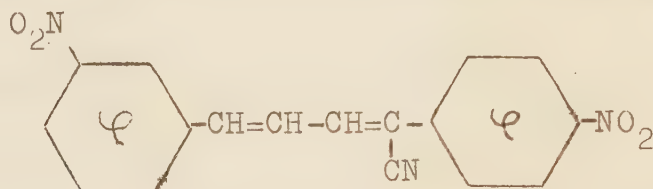
Réactifs

Aldéhyde orthonitrocinnamique	2,65 g (0,015 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	2,45 g (0,015 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	5 gouttes
Alcool	50 ml

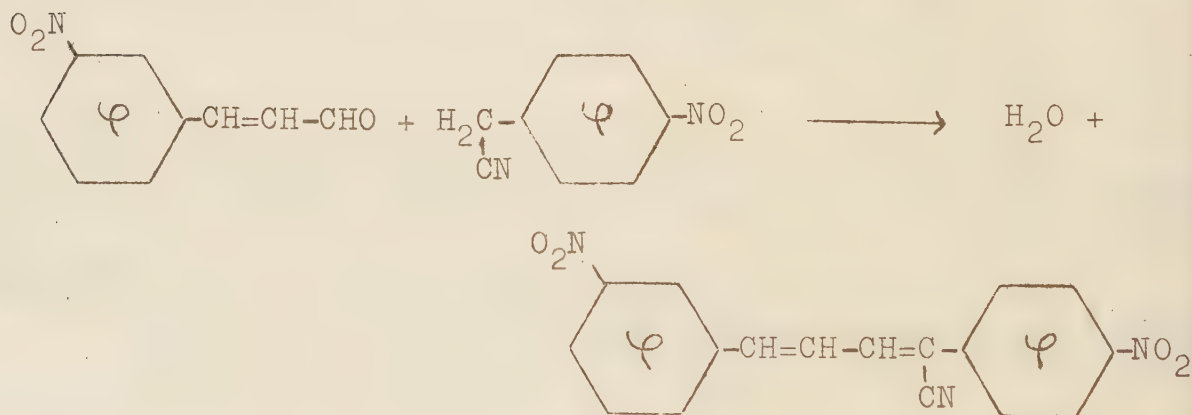
Nous chauffons à reflux pendant 30 mn. Le précipité est recristallisé dans l'acide acétique, ce qui nous conduit à 1,3 g de cristaux jaunes fondant à 233-234° C. Rdt : 27 %.

Analyse : $C_{17}H_{11}N_3O_4$ P.M. : 321,28

calculé :	C : 63,55 %	H : 3,45 %	N : 13,08 %
trouvé :	C : 63,69 %	H : 3,48 %	N : 13,21 %



P-nitrophényl-2 m-nitrophényl-5 pentadiène-2,4 nitrile.



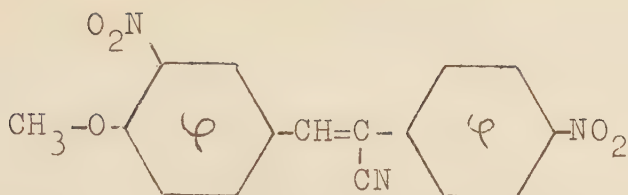
Réactifs

Aldéhyde métanitrocinnamique	1,77 g (0,01 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	1,62 g (0,01 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	5 gouttes
Alcool	60 ml

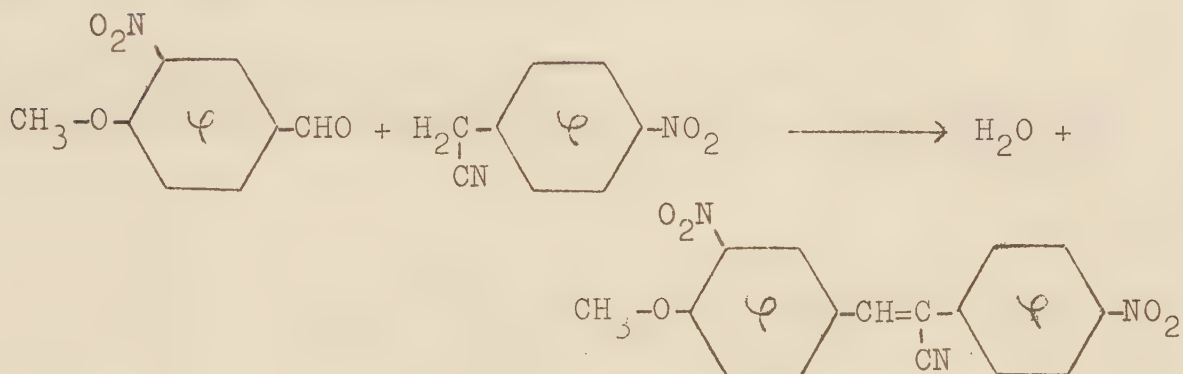
Nous chauffons à reflux pendant 30 mn. Le précipité est recristallisé dans l'acide acétique; nous obtenons ainsi 1,4 g de cristaux jaunes fondant à 245-246° C. Rdt : 43 %.

Analyse : $C_{17}H_{11}N_3O_4$ P.M. : 321,28

calculé :	C : 63,55 %	H : 3,45 %	N : 13,08 %
trouvé :	C : 63,41 %	H : 3,32 %	N : 13,27 %



Méthoxy-4' dinitro-3',4'-cyanostilbène.



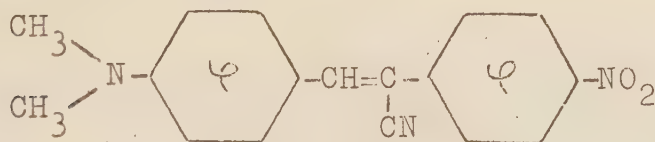
Réactifs

Nitro-3 p-anisaldéhyde	5,45 g (0,03 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	4,9 g (0,03 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	1 ml
Alcool	75 ml

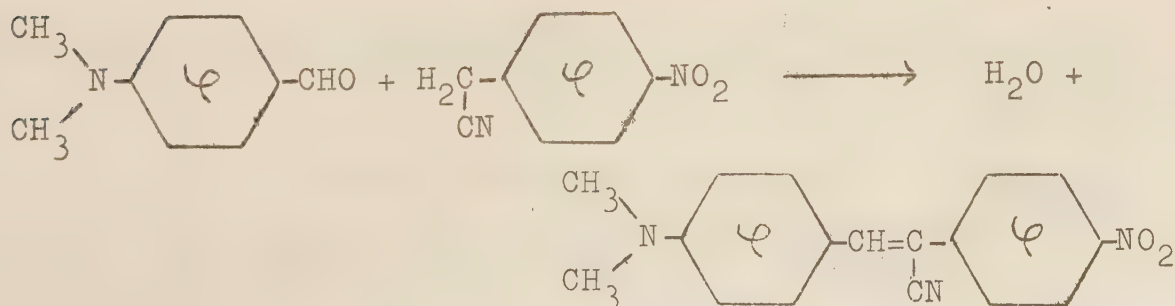
Nous chauffons à reflux pendant 30 mn. Le précipité est recristallisé dans l'acide acétique, ce qui nous conduit à 4,2 g de cristaux jaunes fondant à 245-246° C. Rdt : 43 %.

Analyse : $C_{16}H_{11}N_3O_5$ P.M. : 325,27

calculé :	C : 59,08 %	H : 3,41 %	N : 12,91 %
trouvé :	C : 58,81 %	H : 3,53 %	N : 12,87 %



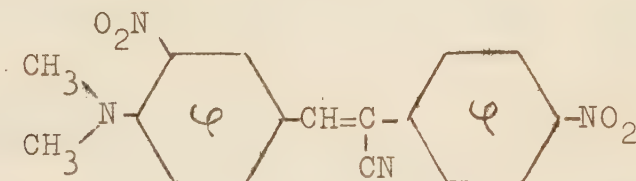
Nitro-4 diméthylamino-4'-cyanostilbène.



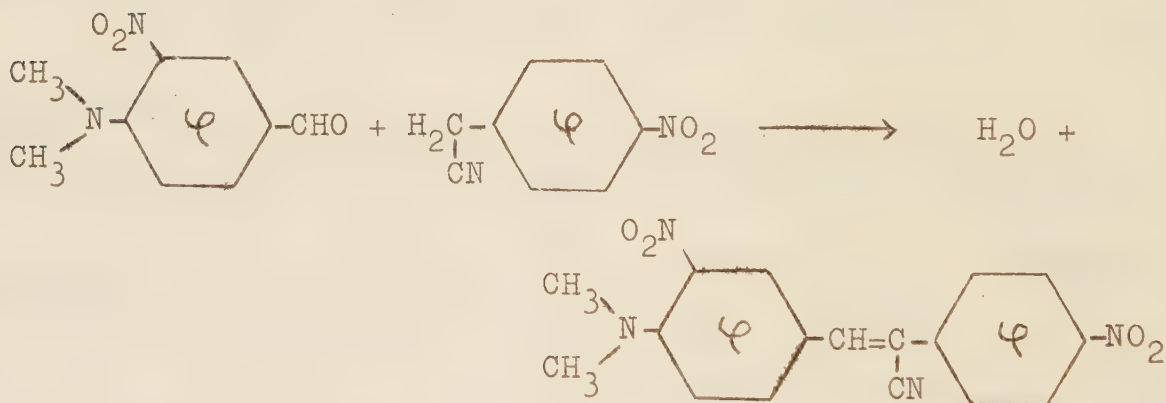
Réactifs

Paradiméthylaminobenzaldéhyde	7,5 g (0,05 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	8,1 g (0,05 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	1 ml
Alcool	100 ml

Nous chauffons à reflux pendant 30 mn. Après recristallisation dans l'acide acétique, nous obtenons 10,5 g de cristaux rouges sombres fondant à 249° C, en accord avec la littérature (23). Rdt : 72 %.



Diméthylamino-4' dinitro-3',4'-cyanostilbène.



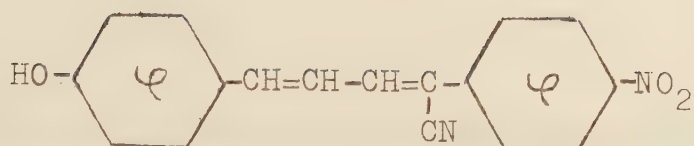
Réactifs

Nitro-3 diméthylamino-4 benzaldéhyde	3,9 g (0,02 mol)
Nitrile p-nitrophénylacétique	3,25 g (0,02 mol)
Pipéridine	5 gouttes
Alcool	50 ml

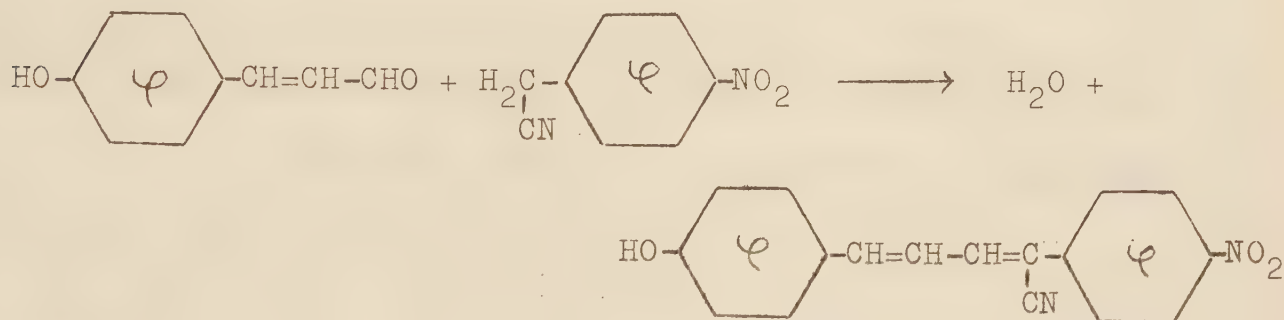
Nous chauffons à reflux pendant 30 mn. Le précipité est recristallisé dans l'acide acétique, ce qui nous conduit à 5,3 g de cristaux rouge-orangés fondant à 219-220° C. Rdt : 82 %.

Analyse : $C_{17}H_{14}N_4O_4$ P.M. : 338,31

calculé :	C : 60,35 %	H : 4,17 %	N : 16,56 %
trouvé :	C : 60,74 %	H : 4,06 %	N : 16,14 %



P-nitrophényl-2 p-hydroxyphényl-5 pentadiène-2,4 nitrile.



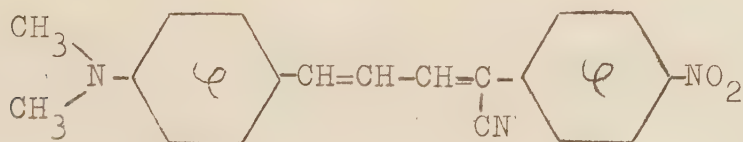
Réactifs

Aldéhyde parahydroxycinnamique	7,4 g (0,05 mole)
Nitrile p-nitrophénylacétique	8,1 g (0,05 mole)
Pipéridine	5 gouttes
Alcool	50 ml

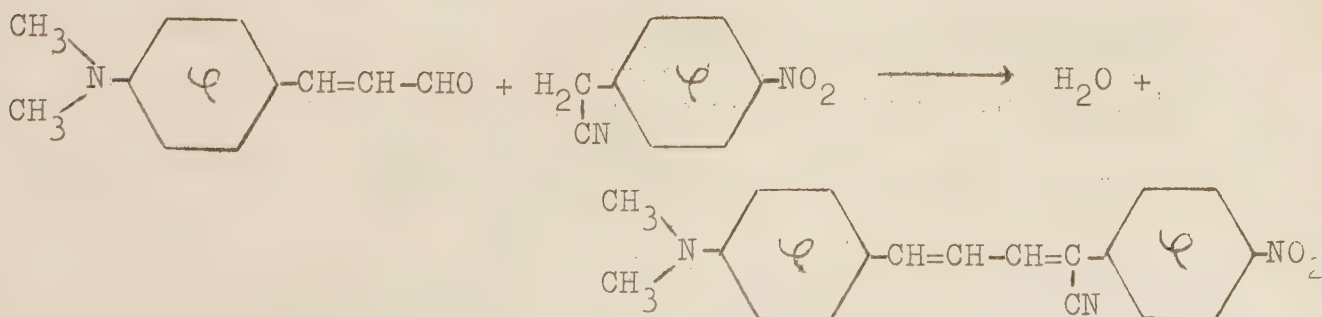
Nous chauffons à reflux pendant une heure et demie. Le précipité est recristallisé dans l'alcool, ce qui nous a conduit à 8,5 g de cristaux rouges fondant à 258-259° C. Rdt : 58 %

Analyse : $C_{17}H_{12}N_2O_3$ P.M. : 292,29

calculé :	C : 69,85 %	H : 4,14 %	N : 9,58 %
trouvé :	C : 69,90 %	H : 4,21 %	N : 9,54 %



P-nitrophényl-2 p-diméthylaminophényl-5 pentadiène-2,4 nitrile.



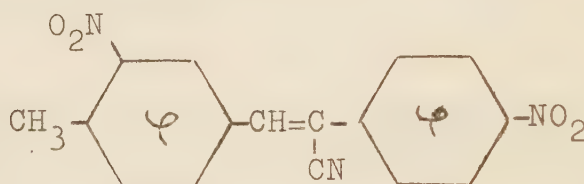
Réactifs

Aldéhyde p-diméthylaminocinnamique 8,0 g (0,045 mole)
 Nitrile p-nitrophénylacétique 7,3 g (0,045 mole)
 Soude en solution aqueuse à 20 % 5 ml
 Alcool 100 ml

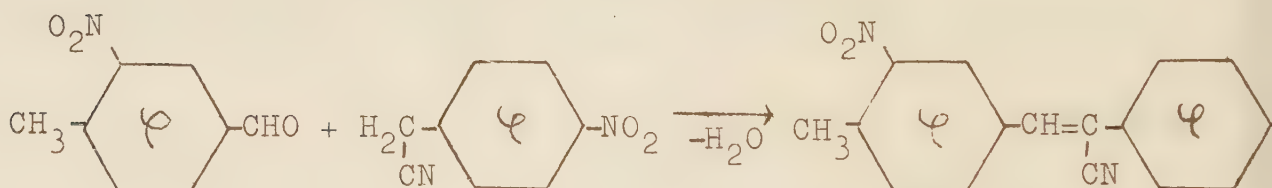
Durée du chauffage : 30 mn. Le précipité est recristallisé dans l'acétone, ce qui nous conduit à 9,6 g de cristaux violet-pourpres fondant à 263-265° C. Rdt : 67 %.

Analyse : $C_{19}H_{17}N_3O_2$ P.M. : 319,39

Calculé : C : 71,46 % H : 5,36 % N : 13,16 %
 trouvé : C : 70,87 % H : 5,36 % N : 13,13 %



Méthyl-4' dinitro-3',4'-cyanostilbène.



Réactifs

Aldéhyde métanitro-paratoluique 8,25 g (0,05 mole)
 Nitrile p-nitrophénylacétique 8,1 g (0,05 mole)
 Soude en solution aqueuse à 20 % 1 ml
 Alcool 100 ml

Nous chauffons à reflux pendant 30 mn. Le précipité est recristallisé dans l'acétone, ce qui nous conduit à 8,2 g d'un produit blanc crémeux fondant à 192-193° C. Rdt : 53 %.

Analyse : $C_{16}H_{11}N_3O_4$ P.M. : 309,27

calculé : C : 62,13 % H : 3,59 % N : 13,59 %
 trouvé : C : 62,37 % H : 3,65 % N : 13,46 %

CHAPITRE 4

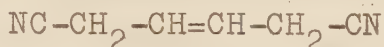
CONDENSATION DES ALDEHYDES

AVEC

L'HEXÈNE-3 DINITRILE OU DINITRILE DIHYDROMUCONIQUE

A - INTRODUCTION

L'hexène-3 dinitrile de formule :



n'est connu que depuis peu. Il a été préparé par DU PONT DE NEMOURS (75) par condensation du dichloro-1,4 butène-2 avec le cyanure de potassium. En 1955 REPPE (76) réalise la même condensation, en milieu alcoolique, mais en remplaçant le cyanure de potassium par le cyanure de sodium.

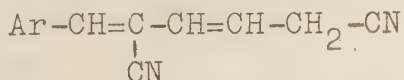
L'hexène-3 dinitrile est un solide blanc cristallisé fondant à 76° C.

Ses propriétés, et en particulier celles qui découlent de la présence de 2 groupements méthylène, n'ont été que peu étudiées. Toutefois LANGKAMMERER (72) a condensé ce dinitrile avec quelques aldéhydes simples.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

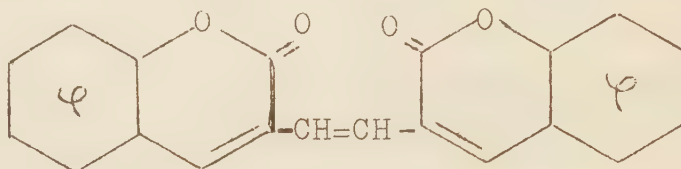
Nous avons pu constater que la réactivité de l'hexène-3 dinitrile est beaucoup plus faible que celle du cyanure de benzyle. En effet, par addition de l'agent de condensation à la solution alcoolique des réactifs, nous n'observons généralement pas de coloration intense immédiatement, indice de la formation d'un carbanion. Toutefois, celle-ci s'approfondit au cours du chauffage. D'autre part, les rendements sont beaucoup plus faibles.

Enfin, nous avons essayé de condenser un mole d'aldéhyde avec un mole de dinitrile, de telle sorte que seul un groupement cyanométhylène soit attaqué, cela afin d'obtenir des composés du type :



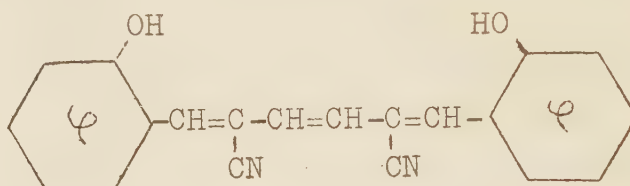
Dans tous nos essais, nous avons constaté que la monocondensation ne se fait pas, et que nous obtenons toujours le produit provenant de l'attaque des 2 groupements méthylène.

Le mode opératoire est le même que lors de la condensation des aldéhydes avec le nitrile p-nitrophénylacétique; seul varie le temps de chauffage.

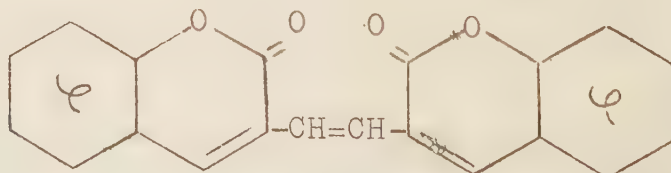
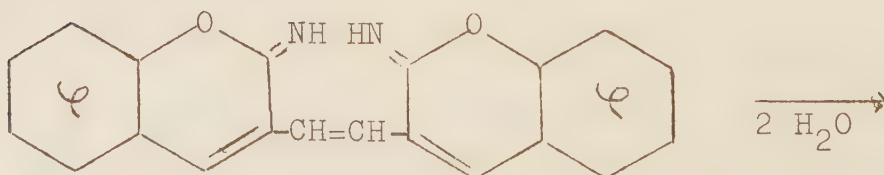
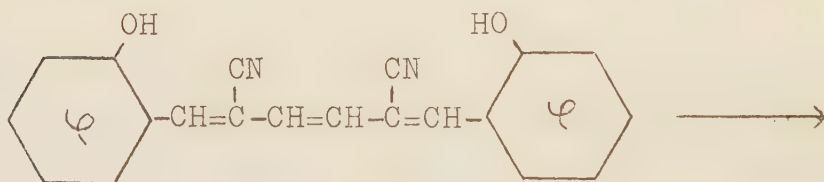
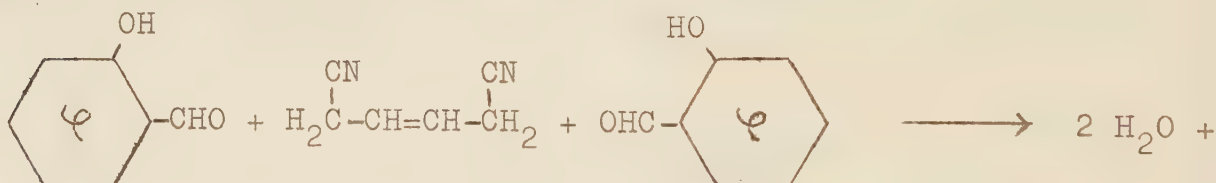


Di(β-coumarinyl)-1,2 éthylène.

Notre but était de préparer le di(o-hydroxybenzal)-2,5 hexène-3 dinitrile de formule :



mais nous n'avons pas pu éviter la cyclisation suivie de la lactonisation en dicoumarine :



Réactifs

Aldéhyde salicylique	14,65 g (0,12 mole)
Hexène-3 dinitrile	6,4 g (0,06 mole)
Pipéridine	1 ml
Alcool	50 ml

Nous chauffons à reflux pendant 4 heures. Le précipité est recristallisé dans l'acide acétique, ce qui nous conduit à 5,2 g de cristaux jaunes pâles fondant à 314-316°C. Rdt : 27 %.

Analyse : $C_{20}H_{12}O_4$ P.M. : 316,30

calculé : C : 75,92 % H : 3,82 %

trouvé : C : 75,32 % H : 3,82 %

Le produit obtenu ne contient pas d'azote.

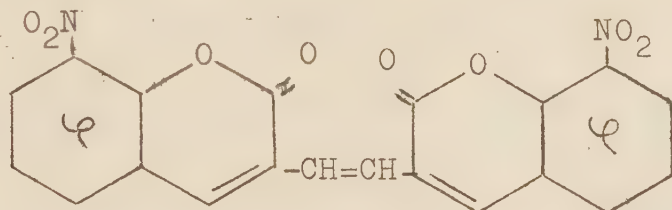
Spectre Infra-rouge n° 4

Nous constatons :

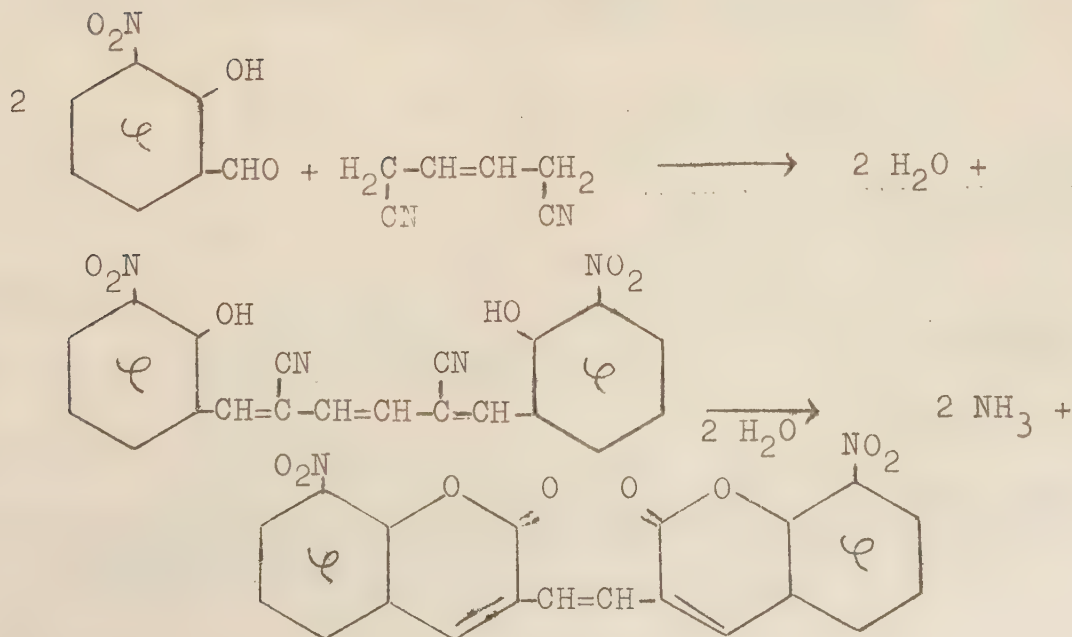
1) qu'il n'y a pas de bande caractéristique du groupe nitrile.

2) qu'il n'y a pas de bandes caractéristiques de la fonction phénol.

3) la présence d'une bande très intense à 1740 cm^{-1} caractéristique des δ -lactones.



Di(β-nitro-8 coumarinyl)-1,2 éthylène



Réactifs

Nitro-3 salicylaldéhyde	3,35 g (0,02 mole)
Hexène-3 dinitrile	1,06 g (0,01 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	1 ml
Alcool	50 ml

Durée du chauffage 4 heures. Le précipité est recristallisé dans l'acide acétique, ce qui nous a conduit à 0,7 g de cristaux jaunes se décomposant à 350° C sans fondre.
Rdt : 17,5 %.

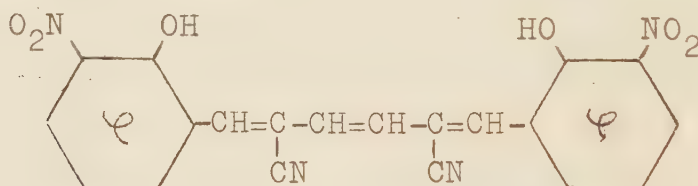
Analyse : $C_{20}H_{10}N_2O_8$ P.M. : 406,30

calculé :	C : 59,12 %	H : 2,48 %	N : 6,90 %
trouvé :	C : 58,94 %	H : 2,72 %	N : 8,36 %

Ce taux particulièrement élevé d'azote nous a fait penser que le produit obtenu était un mélange des 2 composés :

I di (β -nitro-8 coumarinyl)-1,2 éthylène

II di (o-hydroxy m-nitrobenzal)-2,5 hexène-3 dinitrile
de formule :



Analyse pour II : $C_{20}H_{12}N_4O_6$ P.M. : 404,33

calculé :	C : 59,41 %	H : 2,99 %	N : 13,86 %
-----------	-------------	------------	-------------

Nous voyons donc que le produit que nous avons obtenu doit avoir la composition suivante :

- dicoumarine I	80 %
- forme non hydrolysée II	20 %

Spectre infra-rouge n° 5

Nous constatons la présence des bandes :

- 1) 3.450 cm^{-1} faible caractéristique des groupements -OH libres.
- 2) 1195 cm^{-1} faible que nous attribuons à une fonction phénol.
- 3) 1305 cm^{-1} faible que nous attribuons à une fonction phénol.
- 4) 2.225 cm^{-1} très faible due à une fonction nitrile.
- 5) 1740 cm^{-1} caractéristique des δ -lactones.

Il semble donc que l'hydrolyse soit moins facile que dans le cas de la condensation des aldéhydes salicyliques mono et dinitré avec le cyanure de benzyle ou le nitrile p-nitrophénylacétique. Afin d'obtenir la dicoumarine exempte de dinitrile non hydrolysé, nous avons repris la même condensation, mais en milieu hydroalcoolique.

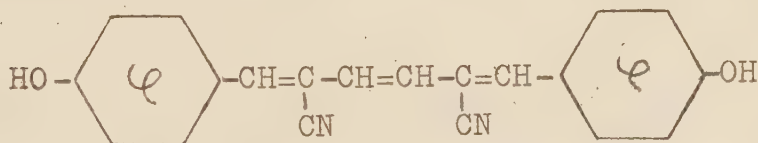
Réactifs

Aldéhyde nitro-3 salicylique	3,35 g (0,02 mole)
Hexène-3 dinitrile	1,06 g (0,01 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	1 ml
Alcool	50 ml
Eau.	25 ml

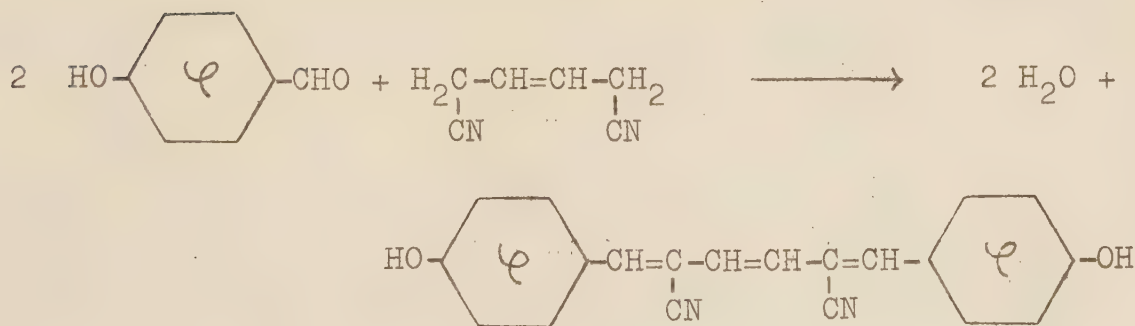
Nous chauffons à reflux pendant 4 heures. Le précipité, recristallisé dans le nitrobenzène, nous conduit à 0,8 g de cristaux jaunes fondant au-delà de 360° C. Rdt : 19%.

Analyse : $C_{20}H_{10}N_2O_8$ P.M. : 406,30

calculé :	C : 59,12 %	H : 2,48 %	N : 6,90 %
trouvé :	C : 58,43 %	H : 2,51 %	N : 7,31 %



Di (p-hydroxybenzal)-2,5 hexène-3 dinitrile.



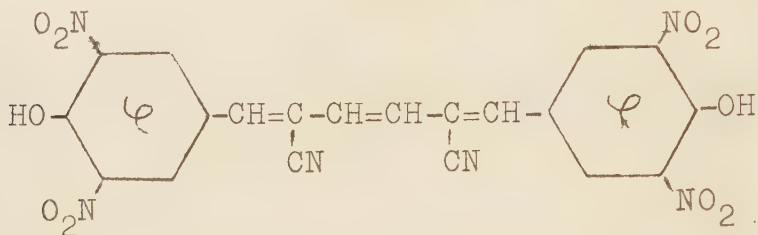
Réactifs

Parahydroxybenzaldéhyde	24,4 g (0,2 mole)
Hexène-3 dinitrile	10,6 g (0,1 mole)
Pipéridine	1 ml
Alcool	75 ml

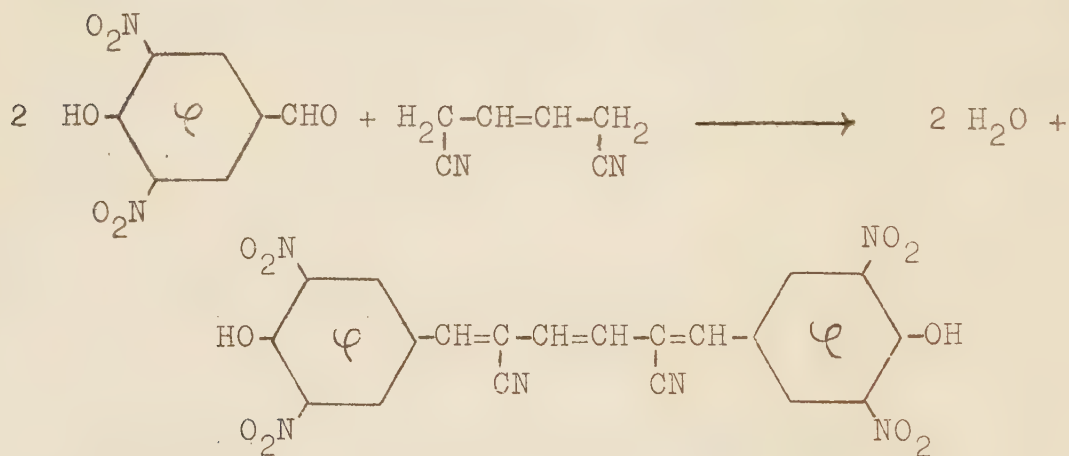
Nous chauffons à reflux pendant 3 heures. Après recristallisation dans le nitrobenzène, nous obtenons 1,3 g de cristaux jaunes fondant au-delà de 360° C. Rdt : 4%.

Analyse : $C_{20}H_{14}N_2O_2$ P.M. : 314,33

calculé : C : 76,41 % H : 4,49 % N : 8,91 %
trouvé : C : 76,20 % H : 4,49 % N : 8,91 %



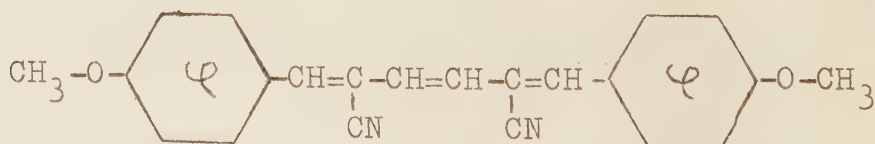
Di (p-hydroxy m,m'-dinitrobenzal)-2,5 hexène-3 dinitrile.



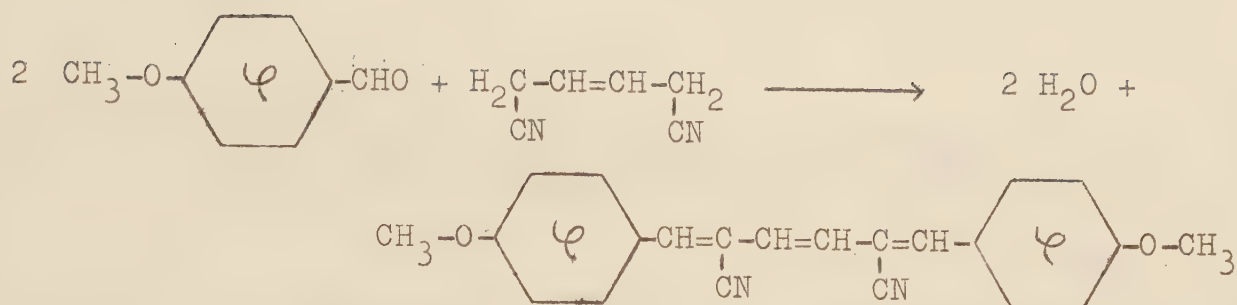
Réactifs

Hydroxy-4 dinitro-3,5 benzaldéhyde	4,25 g (0,02 mole)
Hexène-3 dinitrile	1,06 g (0,01 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	5 ml
Alcool	50 ml

Nous chauffons à reflux pendant 4 heures. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'alcool bouillant et à l'acétone bouillante, ce qui nous conduit à 1,9 g de cristaux bleu-noirs que nous n'avons pas pu recristalliser ni purifier. Le point de fusion est supérieur à 360° C. Rdt : 38 % en produit impur.



Di (p-méthoxybenzal)-2,5 hexène-3 dinitrile.



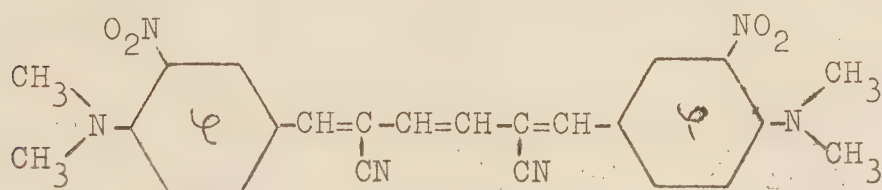
Réactifs

Para-anisaldéhyde	8,2 g (0,06 mole)
Hexène-3 dinitrile	3,2 g (0,03 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	1 ml
Alcool	75 ml

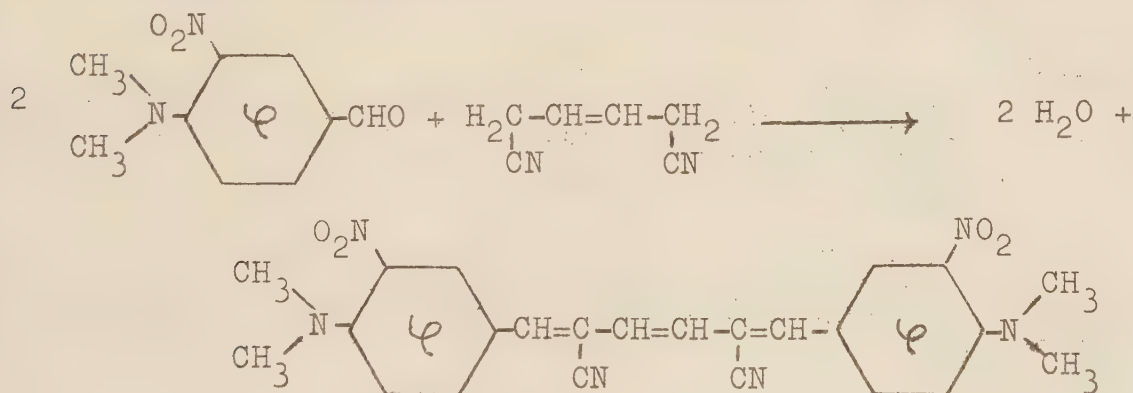
Durée du chauffage 30 mn. Le précipité est recristallisé dans le nitrobenzène, ce qui nous conduit à 3,2 g de cristaux jaunes fondant à 266-268°C. Rdt : 31 %.

Analyse : $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ P.M. : 342,38

calculé :	C : 77,17 %	H : 5,30 %	N : 8,18 %
trouvé :	C : 77,43 %	H : 5,38 %	N : 8,09 %



Di (m-nitro p-diméthylaminobenzal)-2,5 hexène-3 dinitrile.



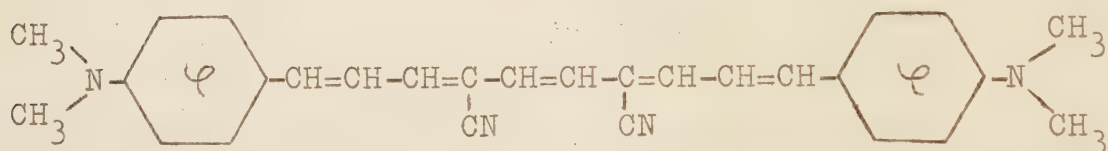
Réactifs

Nitro-3 diméthylamino-4 benzaldéhyde	2,1 g (0,0106 mole)
Hexène-3 dinitrile	0,6 g (0,0056 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 %	5 gouttes
Alcool	30 ml

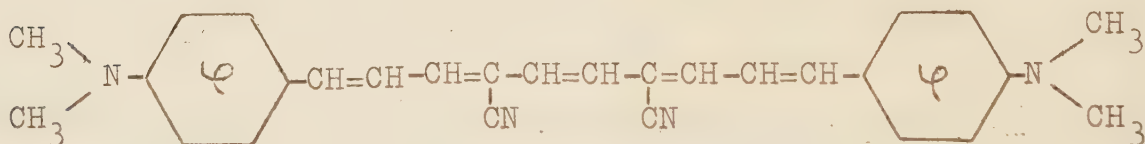
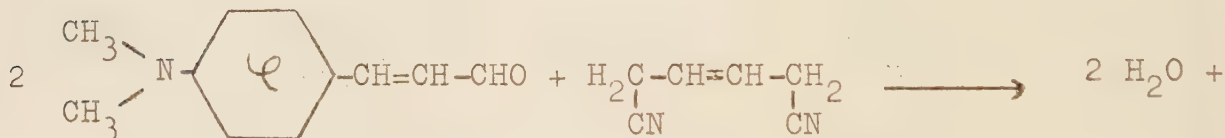
Durée du chauffage 30 mn. Le précipité est recristallisé dans l'acide acétique, ce qui nous conduit à 1,1 g de cristaux rouges fondant à 318-320° C. Rdt : 42 %.

Analyse : $C_{24}H_{22}N_6O_4$ P.M. : 458,46

calculé : C : 62,87 % H : 4,84 % N : 18,33 %
trouvé : C : 62,78 % H : 4,99 % N : 18,56 %



Di (p-diméthylaminocinnamal)-2,5 hexène-3 dinitrile.



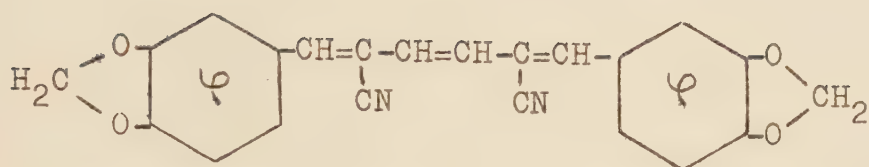
Réactifs

Aldéhyde p-diméthylaminocinnamique 5,25 g (0,03 mole)
Hexène-3 dinitrile 1,6 g (0,015 mole)
Soude en solution aqueuse à 20 % 5 ml
Alcool 75 ml

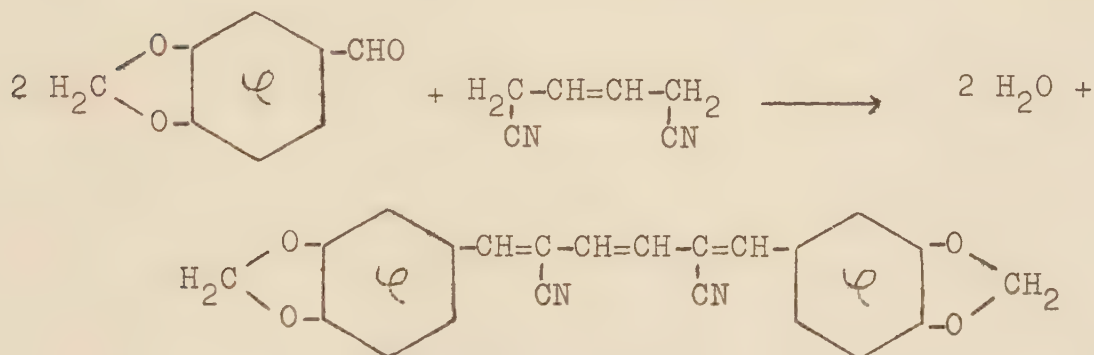
Nous chauffons à reflux pendant 30 heures. Le précipité est recristallisé dans le nitrobenzène, ce qui nous conduit à 1,0 g de cristaux bleu-violet fondant à 302-304° C. Rdt : 16 %.

Analyse : $C_{28}H_{28}N_4$ P.M. : 420,54

calculé : C : 79,96 % H : 6,71 % N : 13,32 %
trouvé : C : 78,84 % H : 6,68 % N : 13,27 %



Di (méthylènedioxybenzal)-2,5 hexène-3 dinitrile.



Réactifs

Pipéronal	9,0 g (0,06 mole)
Hexène-3 dinitrile	3,2 g (0,03 mole)
Pipéridine	1 ml
Alcool	75 ml

Nous chauffons à reflux pendant 30 mn. Après recristallisation dans le nitrobenzène, nous obtenons 3,3 g de cristaux jaunes fondant à 330-333° C. Rdt : 30 %.

Analyse : $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ P.M. : 370,35

calculé :	C : 71,34 %	H : 3,81 %	N : 7,57 %
trouvé :	C : 70,67 %	H : 3,88 %	N : 7,51 %

TROISIEME PARTIE

REDUCTION DES DERIVES NITRES

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

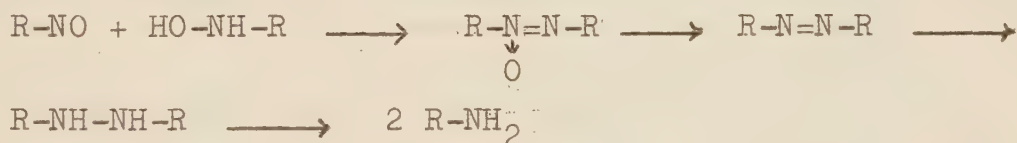
La réduction des dérivés nitrés est la méthode la plus importante et la plus ancienne de préparation des amines primaires, aussi a-t-elle fait l'objet de nombreuses études.

BAMBERGER (77-78-79-80) a étudié les diverses étapes de la réduction et les schématise par les réactions suivantes :

a) le dérivé nitré est réduit d'abord en dérivé nitrosé, puis en hydroxylamine, enfin en amine :



b) Chacun de ces composés intermédiaires n'est pas le seul composé du milieu réactionnel. Ils sont, en effet, tous présents au cours de la réaction et peuvent donc réagir les uns sur les autres. C'est ainsi que le dérivé nitrosé peut donner, avec le dérivé hydroxylaminé un dérivé azoxy, qui sera lui-même réduit en dérivé azoïque, puis hydrazinique, puis en amine :



Pour vérifier ces étapes, BAMBERGER (77) cherche à réduire le nitrobenzène en phénylhydroxylamine. En employant le zinc comme réducteur il obtient :

- Phénylhydroxylamine 57 %
- Nitrosobenzène traces (reconnaissables à l'odeur)
- aniline
- azoxybenzène
- azobenzène.

Les composés intermédiaires ont également pu être obtenus soit par action de la soude sur la phénylhydroxylamine (78), soit par action du nitrosobenzène sur des phénylhydroxylamines substitués sur le noyau benzénique.

Ces étapes successives expliquent que, souvent, il se forme des produits autres que l'amine, en quantités plus ou moins importantes.

Nous n'avons pas jugé nécessaire de faire une bibliographie complète de la réduction des dérivés nitrés. Elle serait fastidieuse. Nous nous sommes contentés de faire un résumé très succinct de l'importante bibliographie qui figure dans le tome 11/1 p. 394 du HOUBEN-WEYL (Methoden der Organischen Chemie).

Les méthodes de réduction sont nombreuses et variées. Nous avons distingué 11 méthodes principales, à savoir :

1) Réduction catalytique

Cette méthode devient assez importante, mais n'est pas valable dans le cas où d'autres fonctions portées par la molécule peuvent être réduites également dans les conditions où l'on opère.

Le catalyseur est un catalyseur d'hydrogénation classique. Les plus utilisés sont :

- le noir de platine (81)
- le nickel Raney ou le nickel obtenu à partir du formiate de nickel (82-83-84).

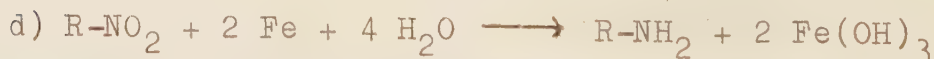
On opère généralement sous pression.

2) Réduction par le fer

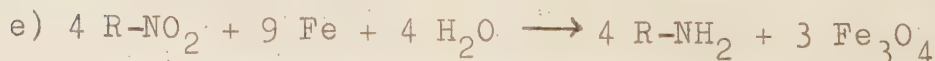
C'est la méthode de BECHAMP (85). Il opère en présence d'acide acétique. Plus tard, BRIMMEYR (86) le remplace par de l'acide chlorhydrique, et constate qu'une partie seulement de la quantité théorique d'acide est nécessaire. Il propose les réactions :



Le fait que peu d'acide est nécessaire implique qu'il y a formation d'hydroxydes ferreux et ferrique, suivant les réactions :



En fait, on a alors la réaction :



Ceci a conduit certains auteurs à remplacer l'acide chlorhydrique par le chlorure ferreux (87), le chlorure ferrique (88), le sulfate ferreux (89-90-91-92).

La plupart des auteurs opèrent malgré tout en présence d'un acide, mais en quantités souvent faibles. C'est ainsi que SIMPSON (93) et PETITCOLAS (94) utilise l'acide acétique, alors que WEST (95) opère en présence d'acide chlorhydrique (10 ml d'acide pour un mole de dérivé mononitré).

Cette méthode de réduction des dérivés nitrés est actuellement utilisée dans l'industrie.

3) Réduction par l'acide sulfhydrique, les mono et polysulfures

En général, on utilise les sulfures et surtout le sulfure de sodium, mais il conduit à des réactions secondaires qui dépendent du dérivé nitré. YALE (96) utilise le sulfure d'ammonium. Certains auteurs utilisent le mélange sulfure de sodium + soufre (97-98-99).

Le sulfure de sodium a été utilisé par RUGGLI et WUEST (100) pour préparer l'amino-3 azobenzène, par HODGSON et HANDLEY (101), MAYER et GUNTHER. (102), LAUBE et LIBKIND (103) dans la série anthraquinonique.

4) Réduction par l'étain ou le chlorure stanneux.

Cette méthode a été assez utilisée, surtout pour des dérivés nitrés non halogénés, car ils seraient hydrolysés. Il y a peu de réactions secondaires, et l'amine est généralement facile à isoler. Les réactions secondaires sont moins nombreuses avec le chlorure stanneux qu'avec l'étain.

Très souvent, le chlorhydrate précipite en milieu acide (104-105-106). Le sel d'étain reste alors en solution. Quand le chlorhydrate est soluble, on précipite l'amine par un excès de soude qui dissout les composés de l'étain sous forme de stannate (107).

Généralement, il ne se forme pas de sel double d'étain et du chlorhydrate de l'amine (105-106). Par contre, GOLDBERG et KELLY (108-109) obtiennent un chlorhydrate soluble à chaud, mais à froid un sel double précipite. LELLMANN et MAYER (110) obtiennent un sel double qui se décompose très rapidement. Le sel double peut toujours être hydrolysé par le bisulfite de sodium (108-111).

5) Réduction par l'hydrosulfite de sodium.

Cette méthode est moins importante que la précédente.

BRASS et FERBER (112) propose de calculer la quantité

théorique d'hydrosulfite de sodium d'après la réaction :



En général, le dérivé nitré doit être dissous dans un solvant adéquat, ce qui n'est pas nécessaire quand le réducteur est le chlorure stanneux. Le solvant peut être la soude (113), l'alcool (114-115) ou l'acide acétique (116). PETERS (117) mélange le dérivé nitré et le réducteur avec un peu d'alcool dilué.

Enfin, HODGSON et WARD (118) utilisent l'hyposulfite de sodium.

6) Réduction par l'hydroxyde ferreux

Cette méthode est peu utilisée; elle nécessite dans la plupart des cas que l'amine obtenue soit soluble dans le milieu réactionnel. C'est ainsi que JACOBS et HEIDELBERGER (119) réduisent des acides nitrés en amino-acides par le sulfate ferreux en présence d'ammoniaque, l'acide de départ étant préalablement dissous dans l'ammoniaque.

7) Réduction par l'hydruure de lithium et d'aluminium

Cette méthode conduit souvent à un dérivé azoïque (120-121).

8) Réduction par le bisulfite de sodium

C'est la méthode de PIRIA (122). Elle n'est plus utilisée.

9) Réduction par le zinc

Cette méthode est pratiquement abandonnée à l'heure actuelle. Quelques auteurs (77-123-124) l'utilisent encore.

10) Réduction par l'aluminium

Ce procédé a été utilisé par GROB et TSCHARNER (125).

11) Réduction électrolytique

La méthode utilise la réactivité de l'hydrogène qui se dégage à la cathode lors de l'électrolyse d'un acide dilué (126).

CHAPITRE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

I - MODE OPERATOIRE

Nous avons réduit les dérivés mono ou polynitrés d'après la méthode de KAUFMAN (106).

Nous traitons à l'ébullition 0,02 mole de dérivé nitré par 50 ml d'alcool, puis nous ajoutons 24 g (0,106 mole) de chlorure stanneux hydraté et 50 ml d'acide chlorhydrique du commerce. Ce mélange est chauffé à reflux pendant 30 mn; il y a intérêt à agiter fortement le mélange réactionnel afin de faciliter l'ébullition qui se fait mal. Nous avons pu constater que l'agitation n'a aucune influence sur le rendement.

Le mélange réactionnel, qui était fortement coloré en jaune ou en rouge, devient rapidement blanc ou jaune pâle ce qui prouve que le dérivé nitré a disparu.

Selon le dérivé nitré utilisé, 2 cas peuvent alors se produire et le mode opératoire en est modifié :

- 1) le chlorhydrate de l'amine est insoluble dans le milieu réactionnel.

C'est le cas des dérivés mononitrés, non aminés, Nous filtrons alors le chlorhydrate de l'amine, le lavons à l'eau, puis nous le traitons par 30 ml de soude du commerce afin de dissoudre les traces de composés de l'étain qui aurait pu être entraînés. Après filtration, le précipité est lavé abondamment par de l'eau.

- 2) le chlorhydrate de l'amine est soluble dans le milieu réactionnel.

Dans ce cas, nous obtenons une solution parfaitement limpide. Celle-ci est alors traitée par un fort excès d'une solution concentrée de soude afin :

- a) de dissoudre sous forme de stannate le chlorure stannique qui s'est formé au cours de la réaction;
- b) de neutraliser l'excès d'acide chlorhydrique;
- c) de libérer l'amine.

D'après l'équation réactionnelle :



la quantité théorique d'acide chlorhydrique, calculée d'après la quantité de chlorure stanneux utilisé est de $2 \times 0,106 = 0,212$ mole. Nous avons donc un excès de 0,288 mole d'acide chlorhydrique qui sera neutralisé par :

$$N_1 = 0,288 \text{ mole de soude}$$

Le chlorure stannique se dissout dans la soude par suite de la formation de stannate de sodium, suivant le schéma réactionnel :



Pour 0,106 mole de chlorure stannique formé, il nous faudra donc :

$$N_2 = 0,848 \text{ mole de soude}$$

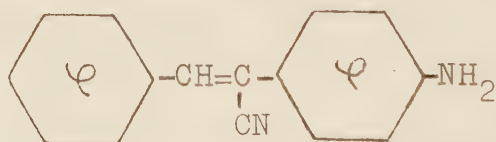
La quantité théorique de soude nécessaire pour libérer la fonction amine et dissoudre le chlorure stannique est donc :

$$N = N_1 + N_2 = 1,136 \text{ mole}$$

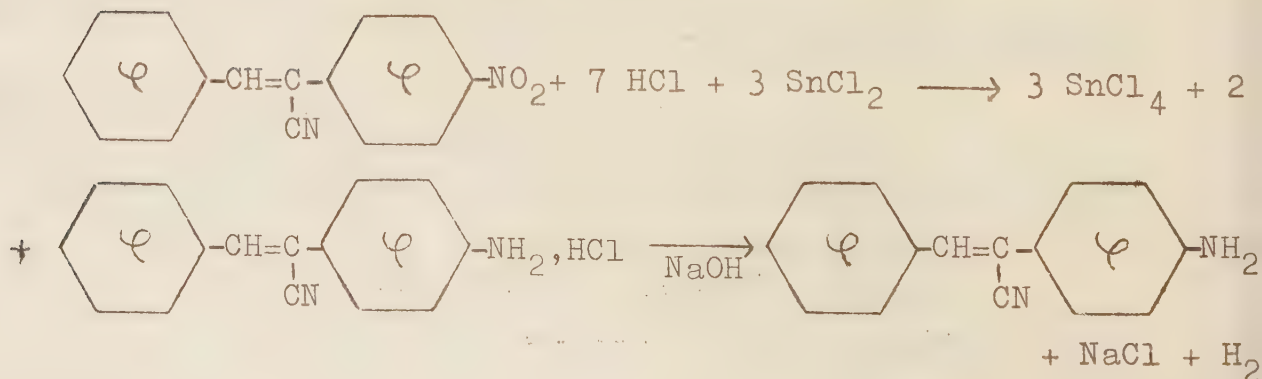
soit 114 ml d'une solution de soude 10 N.

Nous avons préféré utiliser un excès de soude, aussi avons-nous ajouté à la solution provenant de la réduction 135 ml d'une solution 10 N de soude, tout en refroidissant énergiquement. Le précipité jaune obtenu est filtré puis lavé abondamment par de l'eau. Les amines ainsi obtenues se présentent sous forme colloïdale.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX



Amino-4 α -cyanostilbène

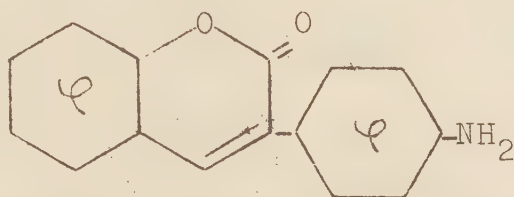


Réactifs

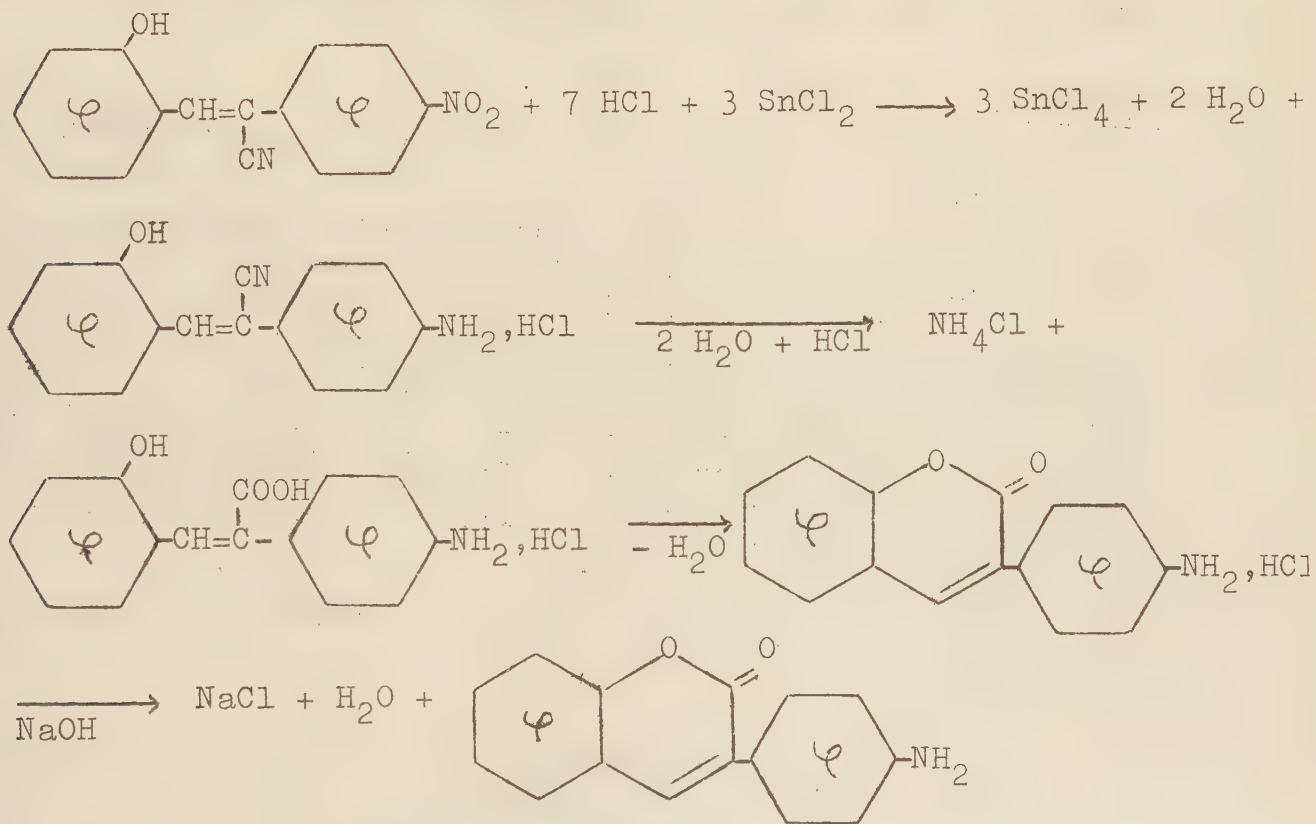
Nitro-4 α-cyanostilbène	5,0 g (0,02 mole)
SnCl ₂ , 2 H ₂ O	24 g (0,106 mole)
Alcool	50 ml
Acide chlorhydrique	50 ml (0,5 mole)

Le chlorhydrate de l'amine est insoluble.

Après recristallisation dans l'alcool, nous obtenons 3,1 g de cristaux jaunes fondant à 123° C, en accord avec la littérature (106). Rdt : 70 %.



(p-aminophényl)-3 coumarine.



Réactifs

Hydroxy-2' nitro-4 α-cyanostilbène	34 g (0,125 mole)
Alcool	330 ml
Chlorure stanneux à 2 H ₂ O	150 g (0,67 mole)
Acide chlorhydrique 10 N	330 ml (3,3 mole)

Le chlorhydrate de l'amine est insoluble.

Le précipité est recristallisé dans l'alcool, ce qui nous conduit à 24 g de cristaux jaunes fondant à 181-182° C.
Rdt : 80 %.

Ce point de fusion étant très voisin de celui du dérivé nitré de départ, nous avons fait une épreuve de mélange avec celui-ci. Le mélange fond à 158-160° C.

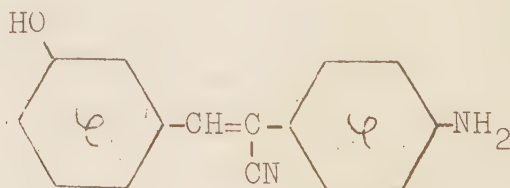
Nous pensions obtenir l'hydroxy-2' amino-4 α -cyanostilbène, mais l'analyse du produit obtenu, ainsi que le point de fusion de la (p-aminophényl)-3 coumarine de 177-178° C (127) prouvent que c'est bien cette dernière que nous avons obtenue. KUMAR, LAL BOSE et SIDDIQUI (127) ont préparé cette amine par réduction de la (p-nitrophényl)-3 coumarine.

Analyse : C₁₅H₁₁NO₂ P.M. : 237,25

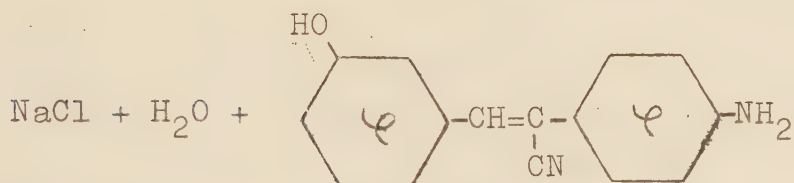
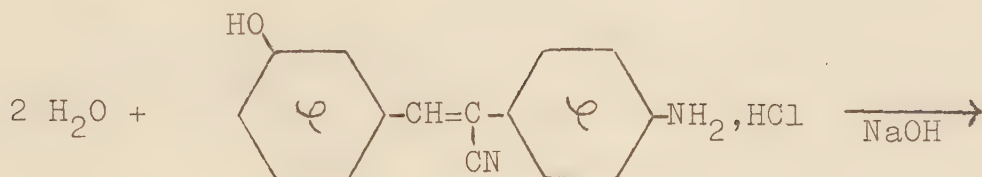
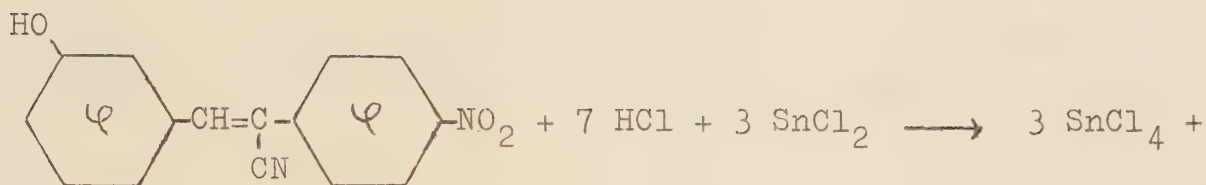
calculé :	C : 75,93 %	H : 4,67 %	N : 5,90 %
trouvé :	C : 75,21 %	H : 4,73 %	N : 5,93 %

Nous avons considéré qu'il y avait hydrolyse du nitrile en acide et non cyclisation par le mécanisme invoqué par N. P. BUU-HOI (65-73). En effet, ce mécanisme de formation de coumarine a lieu en milieu basique (65-73). D'autre part, en milieu acide les nitriles s'hydrolysent, plus ou moins facilement, en acide. Enfin, si la formation de coumarine avait lieu d'après le mécanisme de BUU-HOI, la condensation de l'aldéhyde salicylique avec le nitrile p-nitrophénylacétique aurait conduit à la (p-nitrophényl)-3 coumarine, la lactonisation par ce procédé étant plus facile en milieu alcalin. Or, il ne semble pas que ce soit le cas.

Tous nos essais pour empêcher l'hydrolyse sont restés infructueux.



Hydroxy-3' amino-4 α -cyanostilbène.



Réactifs

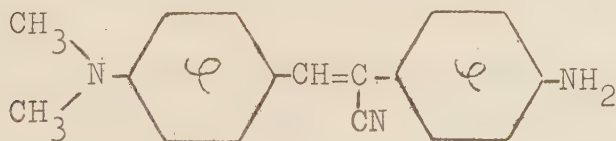
Hydroxy-3' nitro-4 α -cyanostilbène 5,32 g (0,02 mole)
 Alcool 50 ml
 Chlorure stanneux à 2 H₂O 24 g (0,106 mole)
 Acide chlorhydrique 10 N 50 ml (0,5 mole)

Le chlorhydrate de l'amine est insoluble.

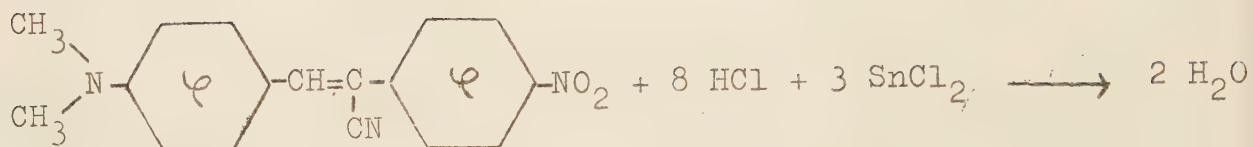
Le précipité est recristallisé dans l'eau, ce qui nous donne 0,7 g de cristaux jaunes hygroscopiques fondant à 167-168° C. Rdt : 15 %.

Analyse : C₁₅H₁₂N₂O P.M. : 236,26

calculé : C : 76,25 % H : 5,12 % N : 11,86 %
 trouvé : C : 75,81 % H : 5,01 % N : 11,36 %



Amino-4 diméthylamino-4' α -cyanostilbène.



Réactifs

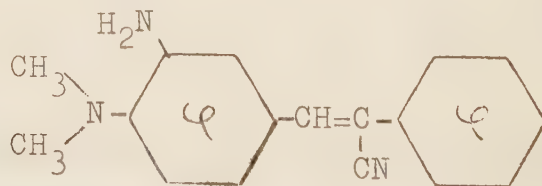
Nitro-4 diméthylamino-4' α -cyanostilbène	5,9 g (0,02 mo
Alcool	50 ml
Chlorure stanneux à 2 H ₂ O	24 g (0,106 m
Acide chlorhydrique 10 N	50 ml (0,5 mo
Soude 10 N	135 ml (1,35 m

Le dichlorhydrate de la diamine est soluble. La recrystallisation dans l'alcool nous conduit à 4,9 g de cristaux orangés fondant à 199-201 °C. Rdt : 92 %.

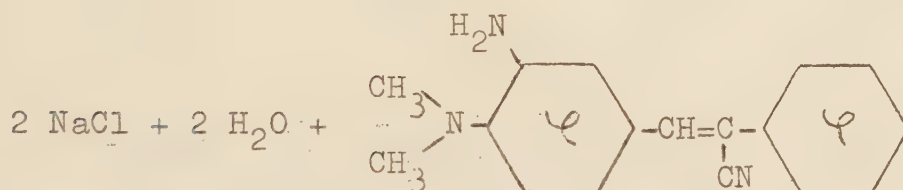
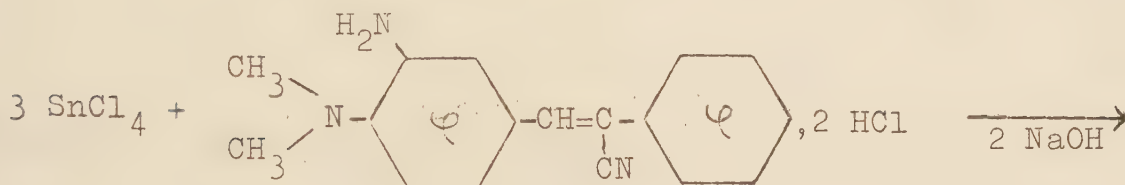
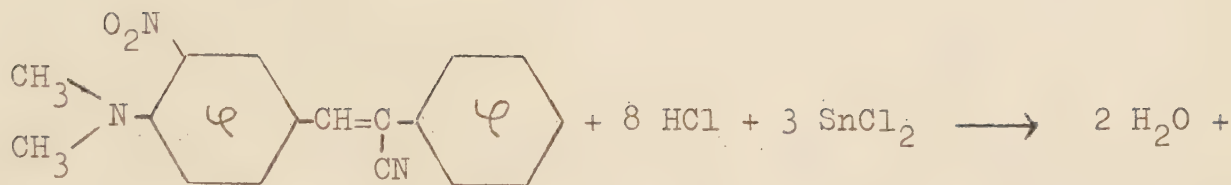
Analyse : C₁₇H₁₇N₃ P.M. : 263,33

calculé : C : 77,53 % H : 6,50 % N : 15,96 %
trouvé : C : 77,67 % H : 6,70 % N : 16,07 %

La solution de diamine dans l'acide chlorhydrique est jaune-orangée.



Amino-3' diméthylamino-4' α -cyanostilbène.



Réactifs

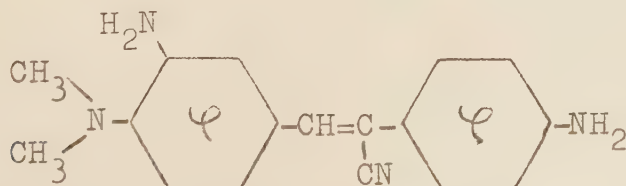
Nitro-3' diméthylamino-4'α-cyanostilbène	5,9 g (0,02 mole)
Alcool	50 ml
Chlorure stanneux à 2 H ₂ O	24 g (0,106 mole)
Acide chlorhydrique 10 N	50 ml (0,5 mole)
Soude 10 N	135 ml (1,35 mole)

Comme dans le cas précédent, nous constatons que l'amine est soluble en milieu acide. La solution est jaune.

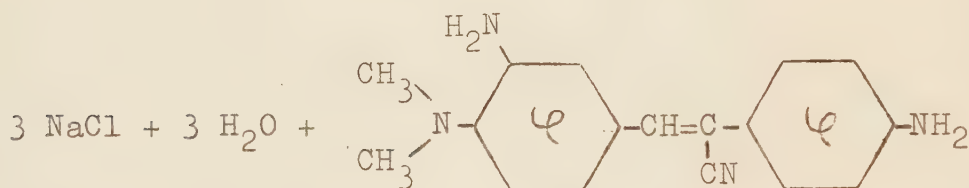
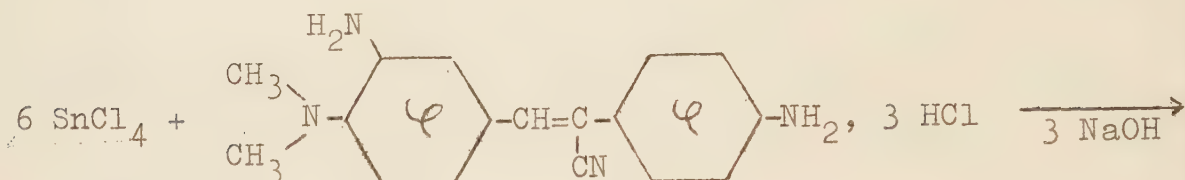
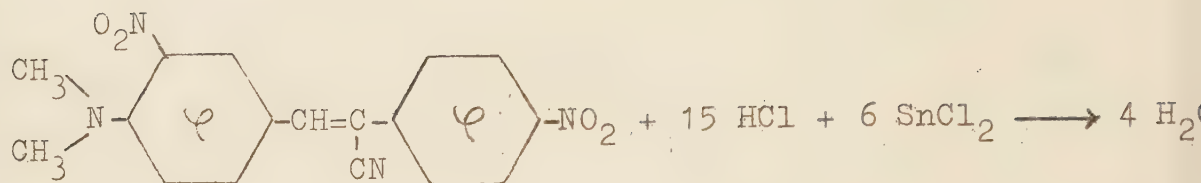
Le précipité est recristallisé dans l'alcool, ce qui nous conduit à 3,2 g de cristaux jaunes fondant à 90-90,5° C (Tube de Thiele). Rdt : 60 %.

Analyse : C₁₇H₁₇N₃ P.M. : 263,33

calculé : C : 77,53 % H : 6,50 % N : 15,96 %
trouvé : C : 77,30 % H : 6,81 % N : 15,96 %



Diamino-3',4 diméthylamino-4'α-cyanostilbène.



Réactifs

Dinitro-3',4 diméthylamino-4' α -cyanostilbène	3,15 g (0,0093 mol)
Alcool	50 ml
Chlorure stanneux à 2 H ₂ O	24 g (0,106 mol)
Acide chlorhydrique 10 N	50 ml (0,5 mol)
Soude 10 N	135 ml (1,35 mol)

Le trichlorhydrate est soluble dans le milieu réactionnel.
La solution est jaune.

Le précipité est recristallisé dans l'alcool, ce qui nous conduit à 1,7 g de cristaux jaunes fondant à 149-150° C.
Rdt : 65 %.

Analyse : C₁₇H₁₈N₄ P.M. : 278,35

calculé :	C : 73,35 %	H : 6,51 %	N : 20,13 %
trouvé :	C : 73,36 %	H : 6,73 %	N : 20,11 %

QUATRIEME PARTIE

PREPARATION DE COLORANTS AZOIQUES

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

Les composés azoïques ont été découverts par GRIESS en 1861.

La diazotation des amines est une réaction très connue, très étudiée, mais aussi très complexe. Elle permet la préparation, non seulement de colorants azoïques, mais aussi de composés tels que les phénols, les halogénures, les nitriles aromatiques, etc.

Les sels de diazonium sont généralement peu stables; ils peuvent être stabilisés par la réaction dite "réaction de copulation".

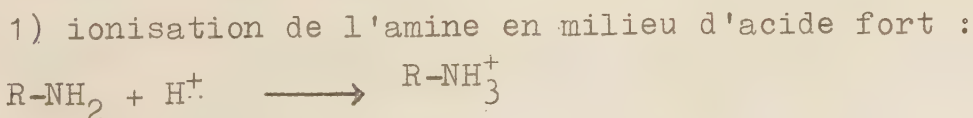
A - MECANISME DE LA DIAZOTATION DES AMINES PRIMAIRES

La diazotation des amines primaires aromatiques est si complexe que peu d'auteurs ont fait une étude approfondie sur le mécanisme de cette réaction.

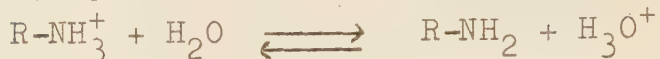
Cependant, ces dernières années, SCHMID, ESSLER et d'autres chercheurs ont étudié d'une façon assez complète ce sujet. Les premières études de ces auteurs remontent à 1937 (128). Ils ont complété leurs recherches au cours des années et ont étudié, en particulier, la diazotation de l'aniline (128-129), l'action de l'acide nitreux sur l'ion ammonium (130), sur l'ion glycinium $^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$ (131);

ils ont regroupé leurs résultats, et ont étudié, en 1960, le mécanisme de la réaction de diazotation (132).

D'après SCHMID et ESSLER (132) le mécanisme de la diazotation comporte un nombre considérable de réactions. L'acide fort utilisé étant, par exemple, l'acide perchlorique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ou l'acide nitrique, le schéma réactionnel de la diazotation des amines primaires serait le suivant :



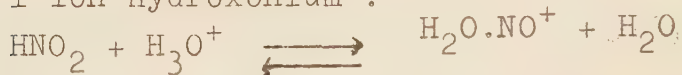
2) hydrolyse partielle de cet ion :



3) ionisation de l'acide nitreux :



4) formation d'un ion qu'INGOLD (133) appelle l'ion acidium nitreux, par action de l'acide nitreux sur l'ion hydroxonium :

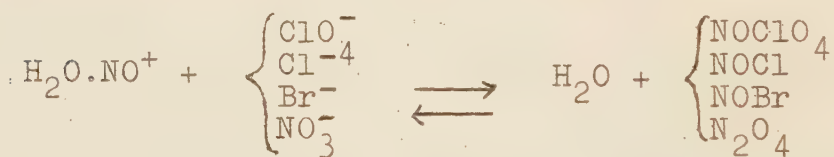


Cette réaction serait, d'après SCHMID et ESSLER (132), la réaction de démarrage.

5) d'après INGOLD (133), cet ion acidium nitreux agirait avec l'ion nitrite pour donner de l'anhydride nitreux :



6) L'ion acidium nitreux réagit également avec l'acide fort :



Ces différents ions ou molécule obtenus à partir de l'acide nitreux réagissent ensuite avec l'amine suivant les 4 réactions suivantes :



Les 2 dernières réactions restent évidemment valables dans le cas des chlorure et bromure de nitrosyle et du peroxyde d'azote.

11) L'acide fort formé dans la réaction 10) s'ionise à nouveau :



12) L'ion $\text{R-NH}_2 \cdot \text{NO}^+$ obtenu perd un proton pour conduire à une nitrosoamine :



13) par suite d'un réarrangement interne, nous sommes conduits à un hydroxyde de diazonium qui se dissocie en ions :



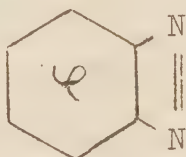
L'étude de la cinétique de la réaction de diazotation est très complexe et nécessite l'étude de la cinétique de chaque réaction, et en particulier, celle de la réaction d'hydrolyse du chlorure de nitrosyle (134-135-136). SCHMID et ses collaborateurs n'ont, d'ailleurs, étudié que la cinétique de la diazotation de l'aniline (134-135).

B - STRUCTURE DES COMPOSES AZOÏQUES

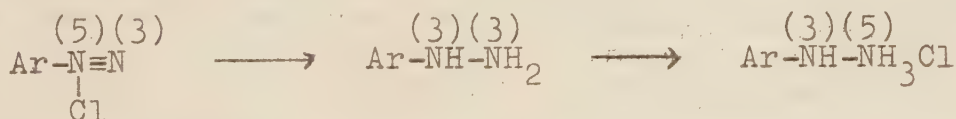
1) Théories anciennes

De nombreuses formules des sels de diazonium ont été proposées, mais les plus anciennes ont été abandonnées.

GRIESS (137) propose une formule hétérocyclique :

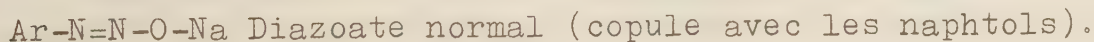


BLOMSTRAND (138) admet qu'un atome d'azote est penta-valent, mais cette formule n'explique pas la formation de phénylhydrazines par réduction des composés diazoïques (139). Toutefois, il suppose un changement de valence de l'atome d'azote (140) dû à une réaction intermédiaire :

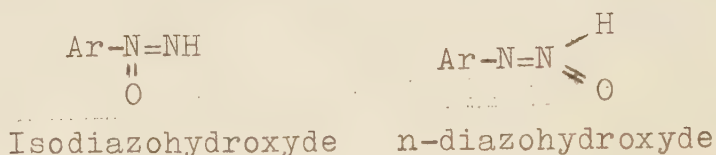


KEKULE (141) propose la formule Ar-N=N-Cl . HANTSCH (142-143) établit que les sels de diazonium présentent un caractère salin analogue à celui des sels de potassium. BAMBERGER (144) assimile donc le groupement Ar-N_2- à un métal alcalin et rejette la formule de KEKULE.

BAMBERGER (145) constate l'existence de 2 formes tautomères :



D'autres formules ont été proposées par WALTHER (146) BRUEHL (147), ODDO (148-149), BAMBERGER (150), CAIN (151-152) qui propose une formule quinonique en se basant sur le fait que certains composés quinoniques peuvent conduire à des composés diazoïques (153). ANGELI (154-155) fait intervenir un atome d'azote pentavalent pour les diazohydroxydes et propose les formules :



2) Théorie électronique moderne

SARKAR (156) remarque que, pour les sels de diazonium la seule représentation admissible est :

$(\text{Ar}-\text{N}_2)^+ \text{X}^-$ ce qui, dans la théorie des octet peut se traduire par les 2 schémas :



Dans le cas des composés aromatiques non dissociés, on peut écrire les 2 formules suivantes, représentant des isomères qui ont été mis en évidence :



Quand X est fortement électronegatif et quand le groupement $\text{Ar}-\text{N}_2$ est rendu fortement électropositif par des groupements méthyles ou méthoxy en position ortho, seuls les sels de diazonium ont tendance à se former. Au contraire, quand X est faiblement électronegatif ou quand le noyau porte des substitutions comme Br- ou $-\text{NO}_2$ en ortho ou para, des composés diazoïques peuvent se former.

Dans le cas des diazoates, MUELLER (157) transforme les formules de BAMBERGER et d'ANGELI. Les premières s'écrivent alors :



Celles d'ANGELI deviennent :



n diazoate

isodiazaoate

On peut représenter par le tableau A (page suivante) l'ensemble des transpositions d'une forme dans l'autre (157).

La transposition des sels de diazonium en n-diazoate se produit en milieu alcalin par l'intermédiaire de la forme quinonique. Elle est facilitée par la présence d'un groupement électropositif en ortho ou en para. La formation d'isodiazoate à partir d'isomère normal se fait par transposition anionique à partir de la constitution (II c). L'obtention de celle-ci est favorisée par des substituants électronégatifs.

En ce qui concerne les isodiazoates, il existe aussi la mésomerie de l'anion qui explique l'obtention de dérivés substitués à l'azote ou à l'oxygène.

Cette conception de la structure des composés diazoïques donne également une bonne représentation de la copulation avec les amines et les phénols. En effet, la formule limite (II a) des n-diazoates montre un sextet d'électrons autour d'un atome d'azote, ce qui permet la fixation d'une molécule, d'amine par exemple, par apport d'un doublet.

En milieu légèrement acide, ce sont d'autres formules limites qui sont stables et particulièrement celle des sels de diazonium; c'est alors la forme (I c) qui intervient : il y a formation de triazène.

La théorie électronique a donc rapproché certaines anciennes théories, souvent contradictoires en apparence, mais la structure des composés diazoïques ne doit pas être considérée comme définitive.

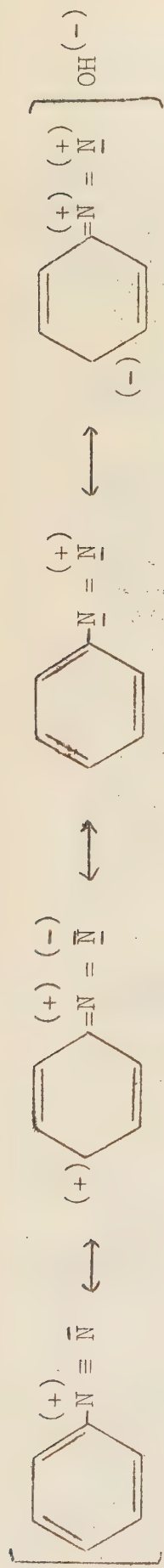
C - METHODES DE PREPARATION DES SELS DE DIAZONIUM

Nous citerons brièvement les principales méthodes.

1) Synthèse en solution aqueuse

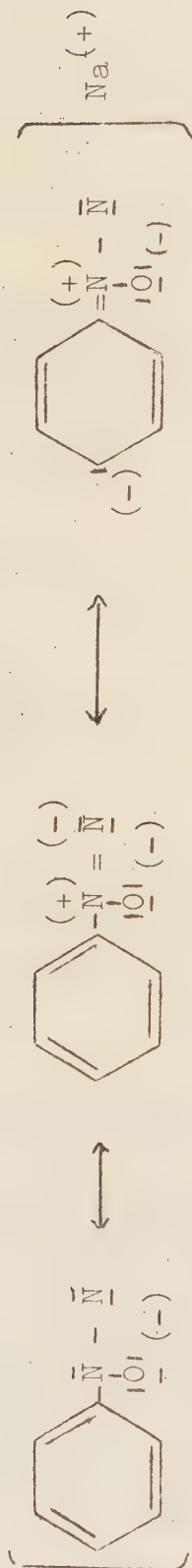
- a) Méthode directe : cette méthode est appliquée essentiellement aux amines fortement basiques.
- b) Diazotation par l'acide nitrosylsulfurique : cette méthode est applicable aux amines très faibles. L'agent de nitrosation est obtenu en dissolvant du nitrite sec dans l'acide sulfurique.

Cette méthode a été utilisée par CLAUSS (158), SCHOUTISSEN (159), MISLIN (160), mais elle peut conduire à la formation de dérivé nitrosé (161). WITT utilise comme agent de diazotation l'acide nitreux obtenu par réduction de l'acide nitrique par le métabisulfite de sodium (162), mais il peut y avoir des réactions secondaires (163).



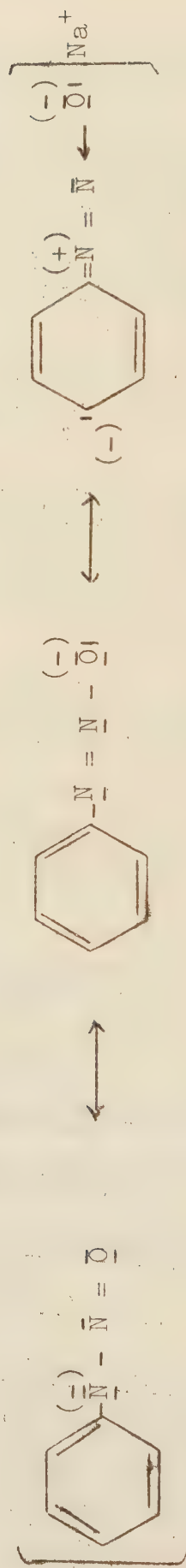
a

forme diazonium



a

forme n-diazoate



a

forme isodiazoate

KNECHT (164) propose le chlorure de titane comme agent de réduction.

2) Synthèse en solution organique

C'est la méthode par laquelle GRIESS (165) obtint les premiers dérivés diazoïques. Il opère en milieu hydro-alcoolique. SCHMIDT (166) dissout l'acide nitreux dans l'alcool. HOUSTON (167) traite la solution benzénique de l'amine par le peroxyde d'azote. KNOEVENAGEL (168) dissout le sel de l'amine dans l'alcool et ajoute du nitrite d'amyle.

D - PREPARATION DES COLORANTS AZOIQUES

Les composés azoïques de formule $\text{Ar-N=N-Ar}'$ peuvent être préparés suivant de nombreuses méthodes, à savoir :

1) Réduction des composés nitrés, azoxyques et nitrosés

Nous avons déjà vu cette méthode à propos de la préparation des amines. Le réducteur peut être le zinc en milieu acide (77-78-79-80) ou alcalin (170), les stannites alcalins (170), etc.

2) Oxydation des amines et des hydrazines

Cette méthode conduit à des rendements très mauvais.

3) Réactions de copulation

C'est la méthode la plus importante. Les composés susceptibles de réagir avec les composés diazoïques sont très nombreux, mais les plus importants sont ceux qui possèdent une fonction amine ou une fonction phénol, ou les 2 fonctions. Nous appellerons ces composés "copulant".

La réaction de copulation s'écrit alors :



C'est une réaction bimoléculaire. La cinétique de cette réaction a été très étudiée, en particulier par CONANT et PATERSON (171) par GOLDSCHMIDT (172). Ils sont conduits aux résultats suivants :

a) la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration;

b) une élévation de température augmente la vitesse de réaction;

c) la vitesse de réaction augmente en fonction du

pH suivant l'expression :

$$\log K = \text{pH} + \log K_0$$

d) la vitesse de réaction dépend du composé diazoïque et du copulant.

La constante de vitesse K s'écrit (172-173) :

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(1-x)}$$

t étant le temps;

a la concentration initiale des réactifs en supposant des quantités équimoléculaires;

x la fraction de réactifs disparus au temps t.

Les amines aromatiques et les phénols copulent en différentes positions, suivant la nature du reste de la molécule du copulant. Cette position dépend uniquement du terme copulant.

Ainsi, les phénols copulent en para ou à défaut en ortho de la fonction phénol. Toutefois, le phénol ordinaire peut copuler 3 fois en positions 2,4,6 et conduire à un colorant trisazoïque; de même, la résorcine peut copuler 2 fois en positions 2 et 4 (173). L' α -naphtol copule en 4 puis en 2; le β -naphtol copule en position 1.

Les amines de la série benzénique copulent généralement en position 4. L' α -naphtylamine copule en position 4 puis en position 2. L'isomère β copule en position 1.

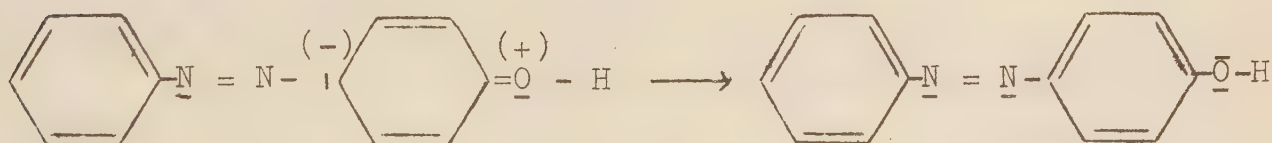
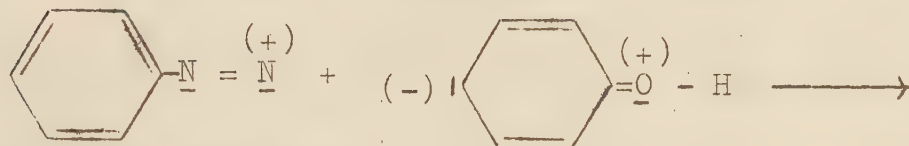
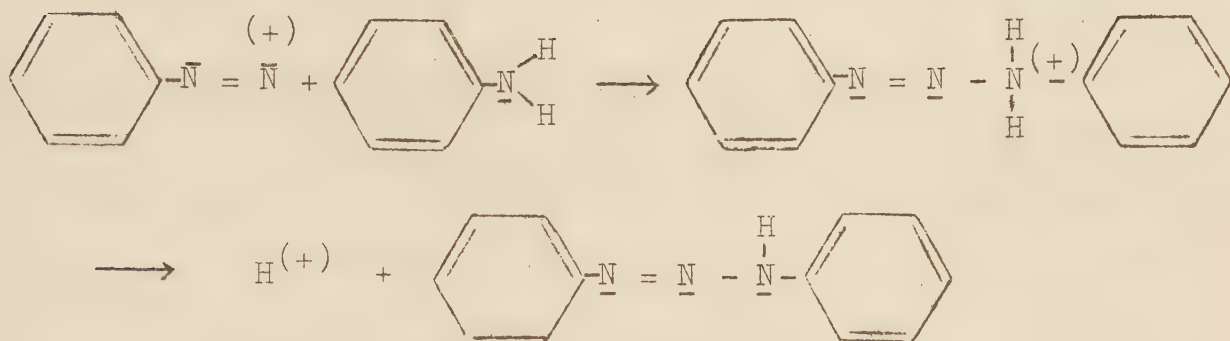
Il s'ensuit que les amino-phénols pourront copuler 2 fois en ortho de chaque fonction. Ainsi l'acide H copule en positions 2 et 7.

E - MECANISME DE LA COPULATION

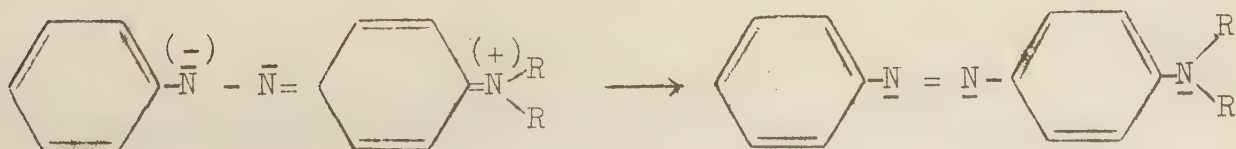
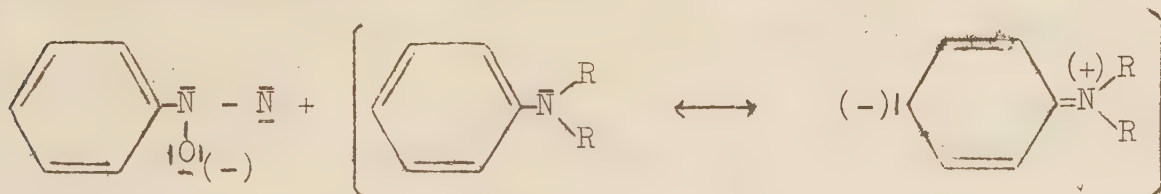
Nous avons déjà vu que la théorie électronique de la valence et la mésomérie permettent de préciser le mécanisme de la copulation. Nous pouvons schématiser ces méca-

nismes par les réactions suivantes proposées par MUELLER (157) en 1957 :

- en milieu acide :

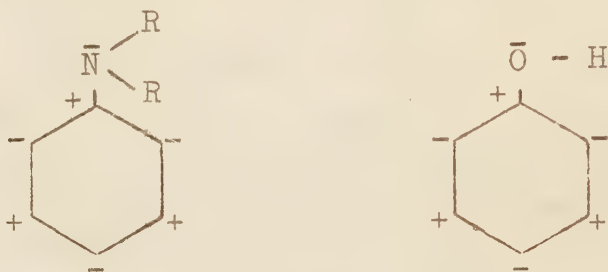


- en milieu alcalin :



Ceci attire l'attention sur l'effet du pH dans ces réactions ainsi que sur l'influence polarisante de certains solvants (eau, pyridine) et de certains sels (acétate de sodium) pour stabiliser telle ou telle forme susceptible de copuler.

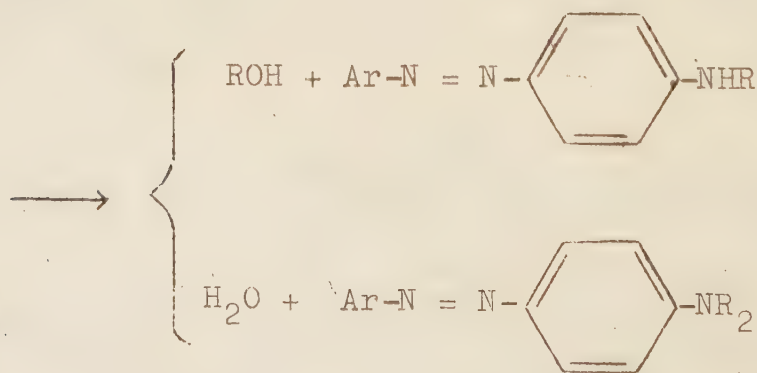
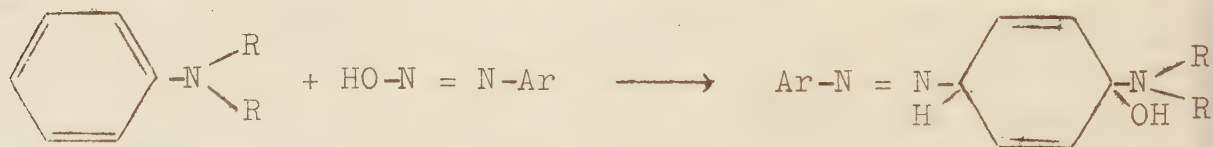
La théorie de DILTHEY et BLANKENBURG (174) est également en accord avec la théorie électronique. En considérant les polarités alternées du noyau benzénique, ce qui peut se représenter par les schémas suivants :



Il apparaît que la fixation du groupement Ar-N_2^+ se fera en ortho ou en para du substituant.

Enfin, MEYER (175) émet l'hypothèse que le copulant se présente sous forme quinonique.

Les théories de DILTHEY et de MEYER expliquent que dans certains cas il puisse y avoir élimination d'un groupement alcoyle sur l'azote d'une amine tertiaire servant de copulant



Enfin, en ce qui concerne la structure des colorants azoïques, la forme quinonique semble la plus probable, comme l'ont montré BURAWOY et MARKOWITSCH (176).

CHAPITRE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

A - PREPARATION DE COLORANTS MONOAZOÏQUES

1) Mode opératoire

La préparation de colorants monoazoïques se fait en 2 parties :

a) diazotation des amines primaires :

Nous avons utilisé la méthode directe. Pour tenir compte des impuretés contenues dans le nitrite de sodium, nous avons considéré que 70 g de ce composé représentent une molécule-gramme (au lieu de 69 g).

L'amine est mise en suspension dans 2,5 équivalents d'acide chlorhydrique en solution aqueuse normale et la suspension est fortement agitée et refroidie aux environs de -2°C , puis la solution de 1 équivalent de nitrite de sodium dans le minimum d'eau est ajoutée à la suspension, la solution étant placée dans une boule à brome dont la partie capillaire inférieure plonge dans la suspension.

Après addition du nitrite, l'agitation est maintenue pendant une heure, le mélange étant refroidi à 0°C . On ajoute alors 20 g d'acétate de sodium pour un mole d'amine initiale.

b) copulation du chlorure de diazonium :

La copulation se fait par addition du copulant au mélange précédent. Il y a lieu de considérer 2 cas :

- si le copulant est une amine, la copulation se fait en milieu acide. On ajoute alors purement et simplement le copulant.

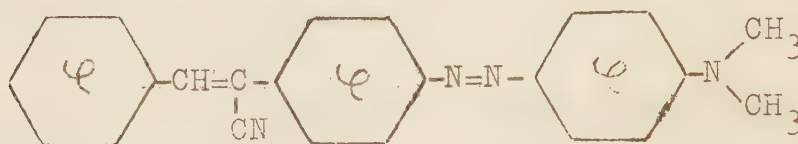
- si le copulant est un phénol ou un acide sulfonique, le mélange précédent est neutralisé par un peu de carbonate de sodium en solution aqueuse. La copulation se faisant en milieu alcalin, le copulant est dissous dans un peu de soude en solution aqueuse normale.

Alors que la suspension du chlorure de diazonium dans l'eau était jaune, l'addition du copulant fait apparaître immédiatement une coloration rouge ou brune très intense. Le mélange est alors agité pendant 24 heures à 20°C , puis neutralisé partiellement. Dans le cas de la copulation sur une amine, le

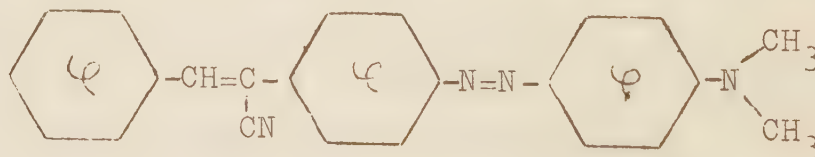
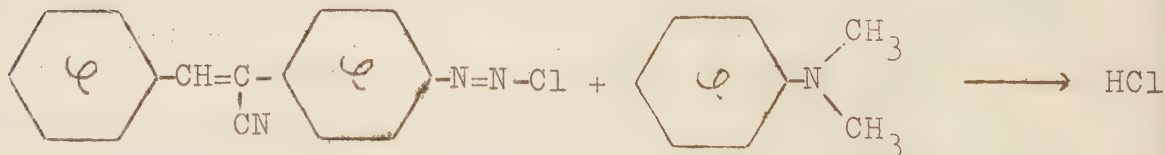
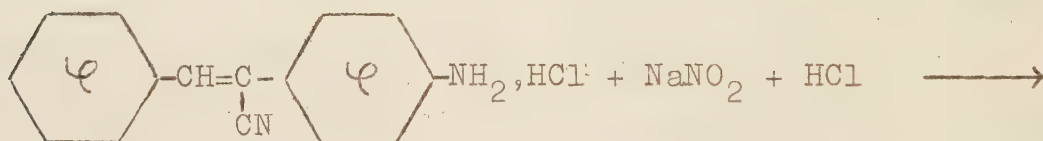
mélange est amené à un pH de l'ordre de 6-7 par une solution aqueuse diluée de soude. Si le copulant est un phénol, on ajoute un peu d'une solution diluée d'acide chlorhydrique afin d'amener le pH aux environs de 7. Enfin, dans le cas d'un acide sulfonique, on amène le pH aux environs de 5; comme le sulfonate de sodium est relativement soluble dans l'eau et que l'acide sulfonique est presque totalement insoluble, nous précipitons ainsi totalement l'acide sulfonique.

2) Résultats expérimentaux

a) Colorants obtenus à partir de l'amino-4 α -cyanostilbène.



Diméthylamino-1 (< paraazo > α -cyanostilbène)-4 benzène.



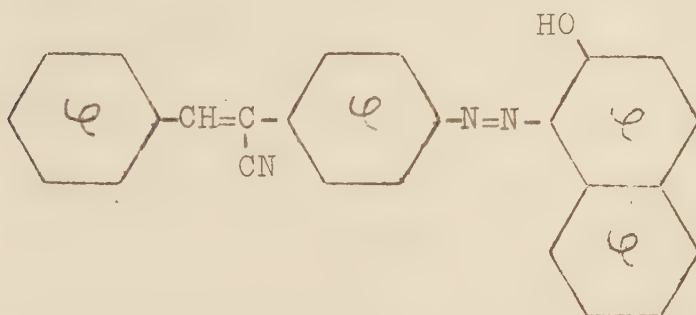
Réactifs

Amino-4 α -cyanostilbène	11 g (0,05 mole)
Nitrite de sodium	3,5 g (0,05 mole)
HCl N	125 ml (0,125 mole)
N-diméthylaniline	6,5 g (0,053 mole)
Acétate de sodium	1 g.

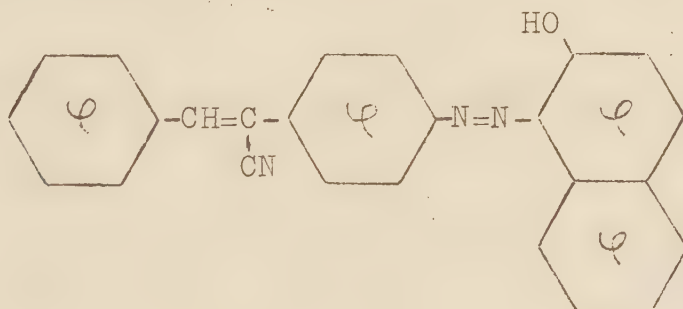
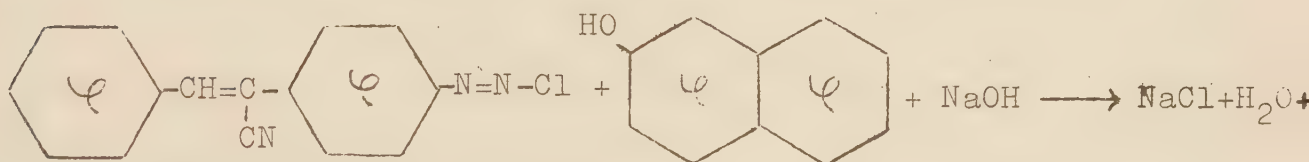
Après recristallisation dans l'alcool, nous obtenons 4,5 g d'une poudre brun-rouge foncée se décomposant à 125°C. La décomposition commence vers 80°C. Rdt : 25,6 %.

Analyse : $C_{23}H_{20}N_4$ P.M. : 352,42

calculé : C : 78,38 % H : 5,72 % N : 15,90 %
trouvé : C : 78,57 % H : 5,46 % N : 15,24 %



(<para-azo> α -cyanostilbène)-1 hydroxy-2 naphthalène.



Réactifs

Amino-4 α -cyanostilbène	13,2 g (0,06 mole)
Nitrite de sodium	4,2 g (0,06 mole)
HCl N	150 ml (0,15 mole)
β -Naphtol	9 g (0,063 mole)
Acétate de sodium	1,2 g

Après recristallisation dans le propanol, nous avons obtenu 19,5 g d'une poudre brun-rouge fondant à 205-207°C.
Rdt : 87 %.

Nous avons fait un essai en réalisant la copulation en milieu acide. Rdt : 64 %.

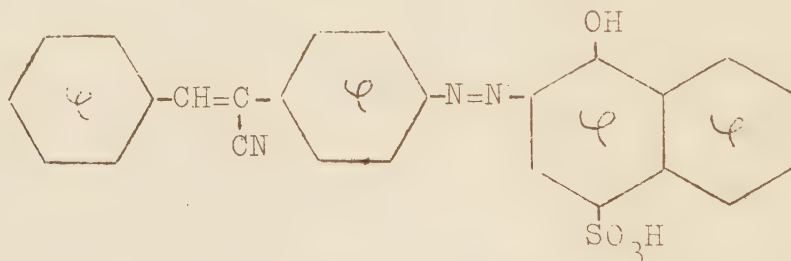
Ce composé se recristallise très mal, en ce sens qu'il est peu soluble dans les solvants organiques bouillants. Le rendement est calculé en tenant compte de la variation de poids d'une partie du précipité brut au cours de la recristallisation.

Analyse : $C_{25}H_{17}N_3O$ P.M. : 375,41

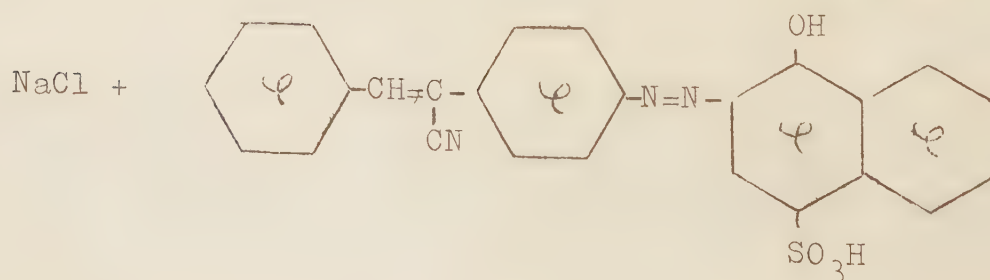
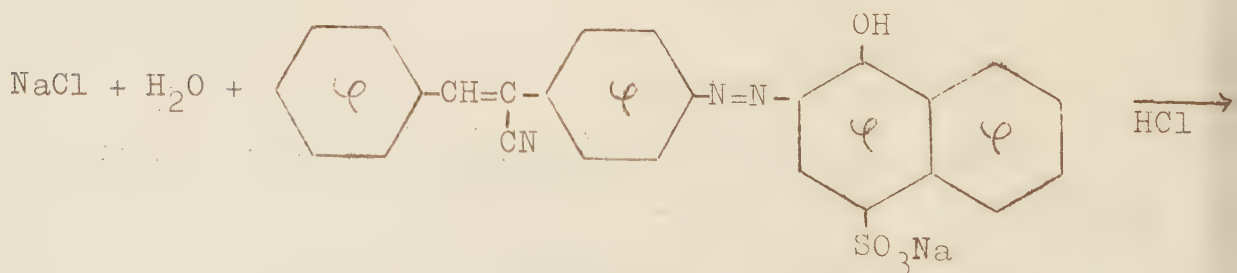
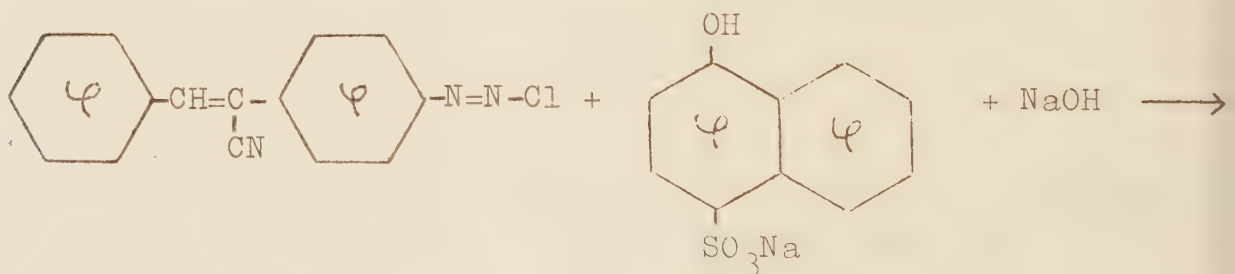
calculé : C : 79,98 % H : 4,56 % N : 11,19 %
trouvé : C : 78,93 % H : 4,73 % N : 11,28 %

REMARQUE PRELIMINAIRE CONCERNANT LES 3 COLORANTS MONOAZOIQUES SUIVANTS.

Ces colorants n'étant pas recristallisables, nous avons calculé le rendement de la réaction d'après le poids de produit brut lavé par de l'eau et de l'alcool. Les essais de purification par dissolution dans une solution diluée de soude et re-précipitation du colorant par acidification de la solution n'ont pas donné de résultats intéressants.



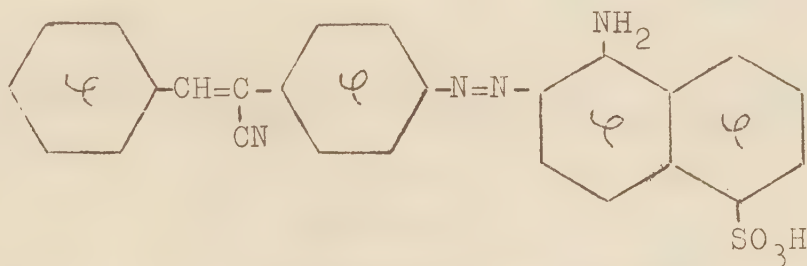
Acide hydroxy-1 (4-p-azo)α-cyanostilbène)-2 naphthalène sulfonique



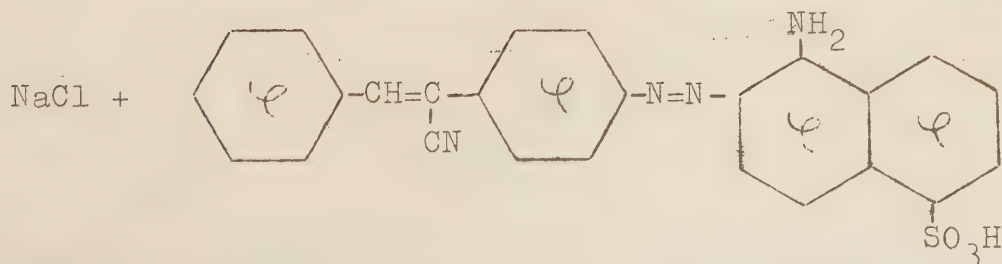
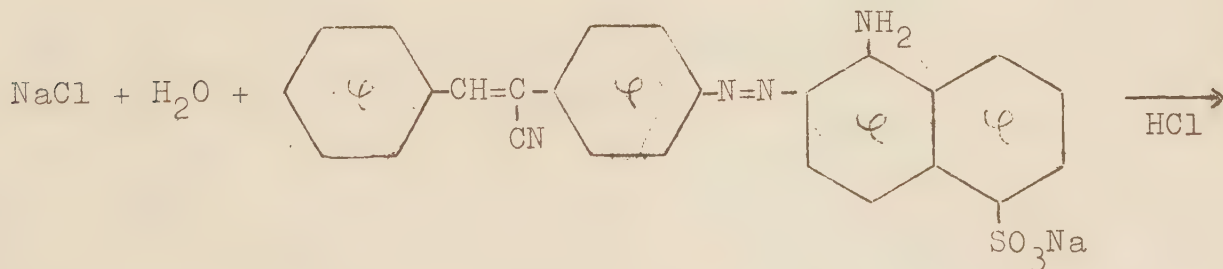
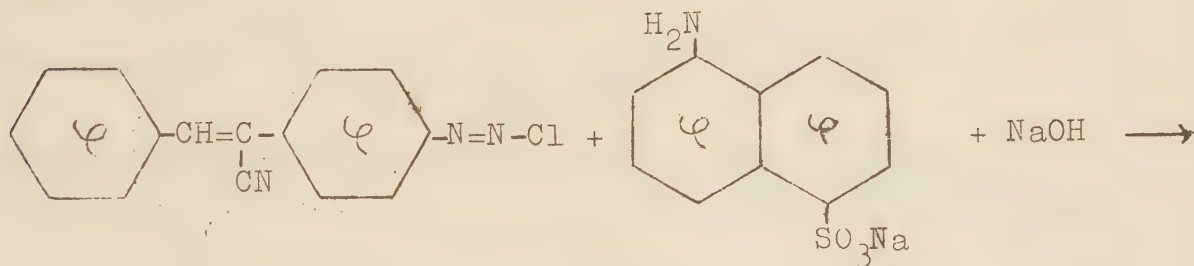
Réactifs

Amino-4 α -cyanostilbène	8,8 g (0,04 mole)
Nitrite de sodium	2,8 g (0,04 mole)
HCl N	100 ml (0,1 mole)
Acide Neville Winter	10 g (0,044 mole)
Acétate de sodium	0,8 g

Nous obtenons 16,7 g d'une poudre rouge-brune, non recristallisable, se décomposant vers 280°C. Rdt : 92 %.



Acide amino-1 (<p-azo> α -cyanostilbène)-2 naphthalène sulfonique-5.



Réactifs

Amino-4 α -cyanostilbène	4,4 g	(0,02 mole)
Nitrite de sodium	1,4 g	(0,02 mole)
HCl N	50 ml	(0,05 mole)
Acide amino-1 naphthalènesulfonique-5	5 g	(0,022 mole)
Acétate de sodium	0,4 g	

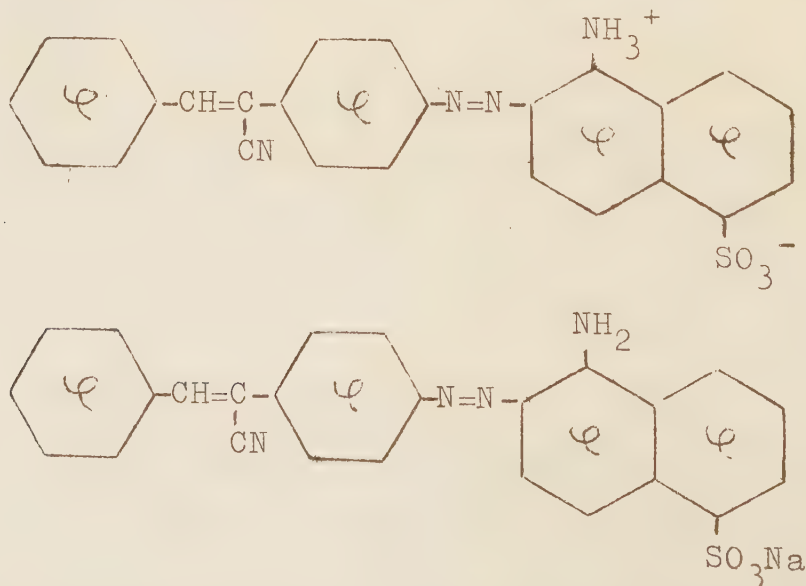
Le produit brut est purifié par dissolution dans la soude et reprécipitation par l'acide chlorhydrique. Ceci nous conduit à 7,1 g de cristaux noirs fondant au-delà de 360°C.
Rdt : 78 %.

Spectre infra-rouge n° 6

Il n'est pas possible de distinguer une bande caractéristique de l'enchaînement -N=N-, celle-ci se trouvant à 1600 cm^{-1} , donc confondu avec une bande du noyau benzénique. Nous reconnaissons néanmoins les bandes :

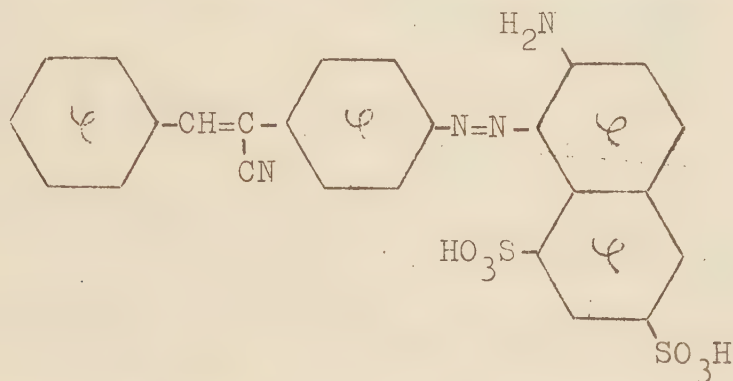
- 3.450 cm^{-1} : groupement NH_2
- 3.150 cm^{-1} : groupement NH_3^+
- 2.200 cm^{-1} : groupement CN
- 1.640 cm^{-1} : bande caractéristique du noyau naphthalénique.
- 1.540 cm^{-1} , 1.305 cm^{-1} : groupement NH_3^+
- 1.240 cm^{-1} , 1.030 cm^{-1} , 675 cm^{-1} : bandes du groupement SO_3H ou de l'ion SO_3^- .

Le colorant se trouve donc vraisemblablement sous la forme de l'ion double :

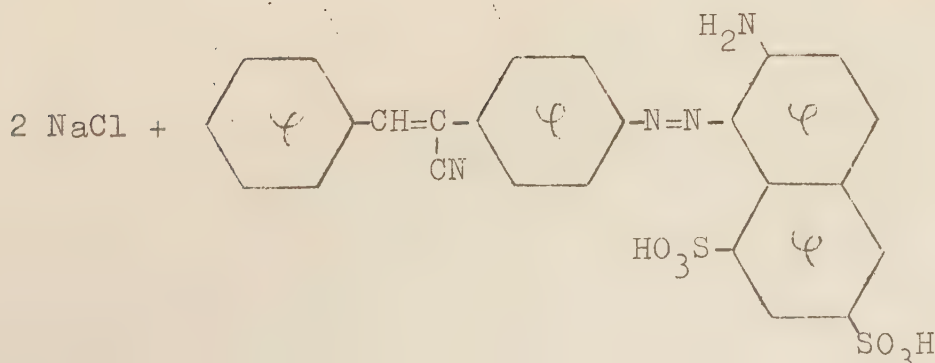
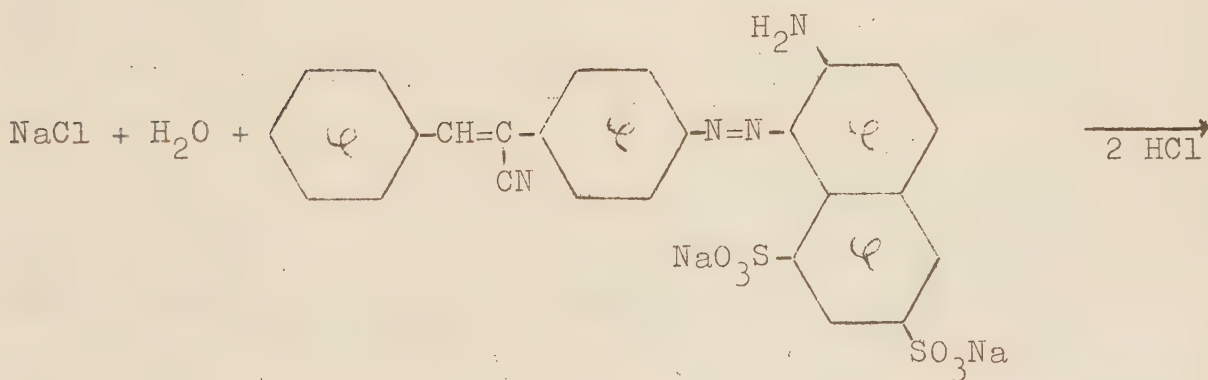
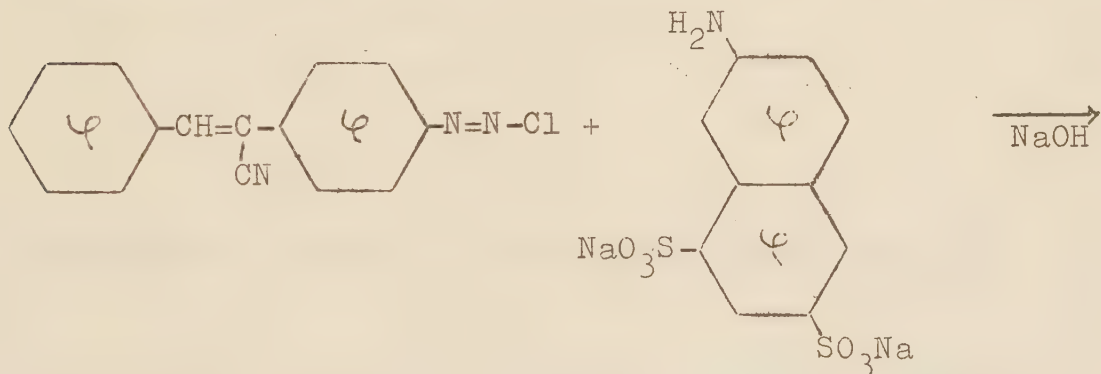


Amino-1 (<p-azo> α -cyanostilbène)-2 naphthalène sulfonate de sodium-5

Le sulfonate de sodium est obtenu en traitant l'acide sulfonique par la soude. C'est un solide cristallisé rouge, peu soluble dans l'eau alcaline et se décomposant vers 280°C.



Acide ((p-azo) α -cyanostilbène)-1 amino-2 naphthalène disulfonique-6,8.

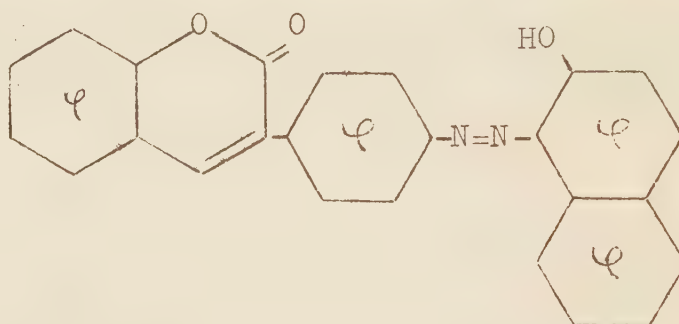


Réactifs

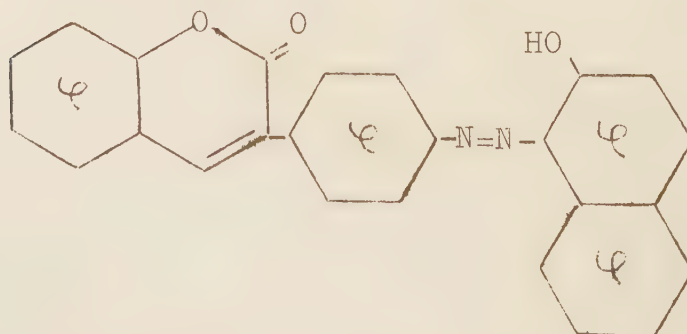
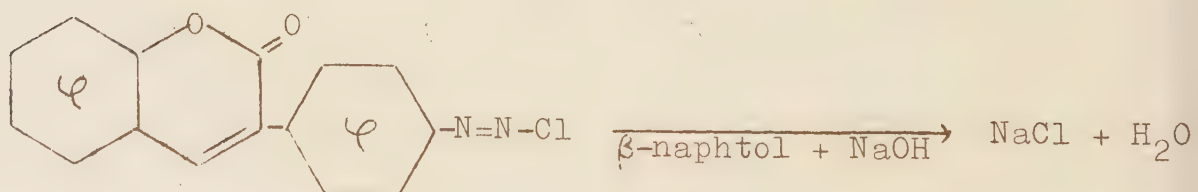
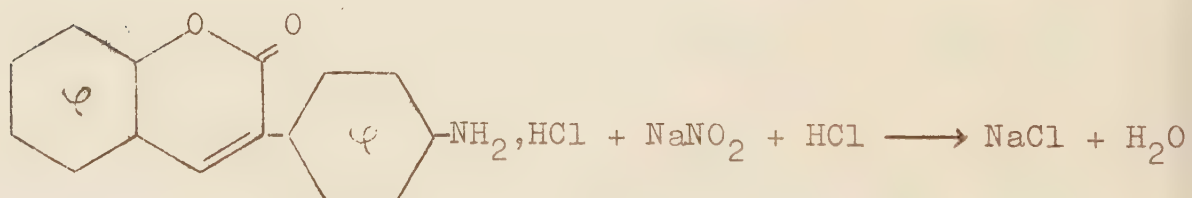
Amino-4 α -cyanostilbène	6,6 g (0,03 mole)
Nitrite de sodium	2,1 g (0,03 mole)
HCl N	75 ml (0,075 mole)
Acide amino-2 naphthalène disulfonique-6,8	9,5 g (0,031 mole)
Acétate de sodium	0,6 g

Nous obtenons 9,4 g de cristaux jaune-bruns se décomposant vers 170°C. Rdt : 59 %.

b) Colorants obtenus à partir de la (p-aminophényl)-3 coumarin



(β -coumarinylphényl p-azo)-1 hydroxy-2 naphthalène.



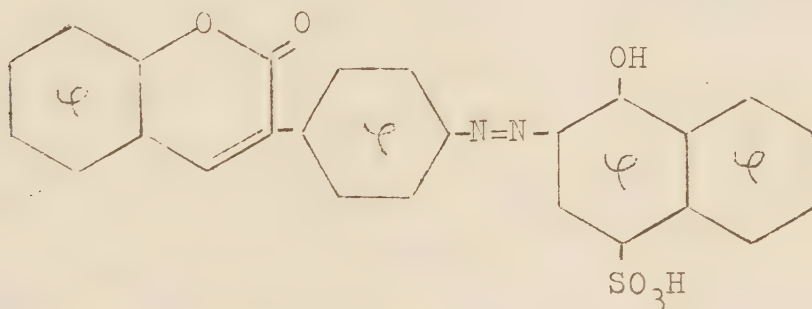
Réactifs

(p-aminophényl)-3 coumarine	9,5 g (0,04 mole)
Nitrite de sodium	2,8 g (0,04 mole)
HCl N	100 ml (0,1 mole)
β -naphthol	6 g (0,041 mole)
Acétate de sodium	0,8 g

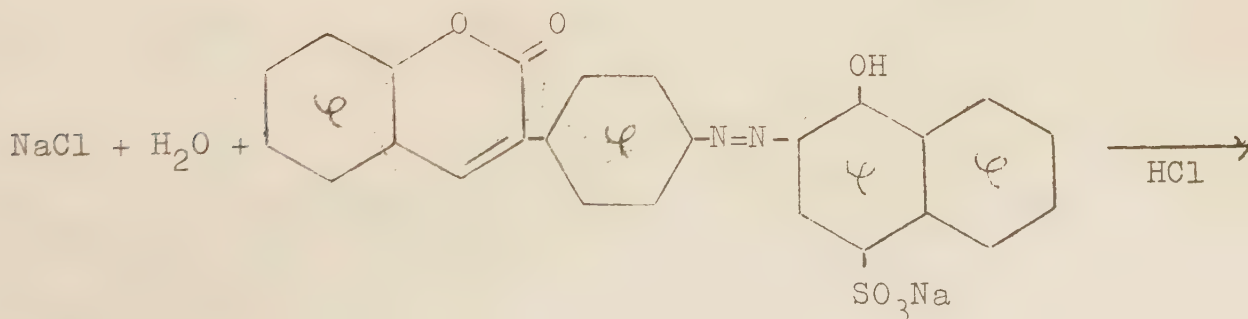
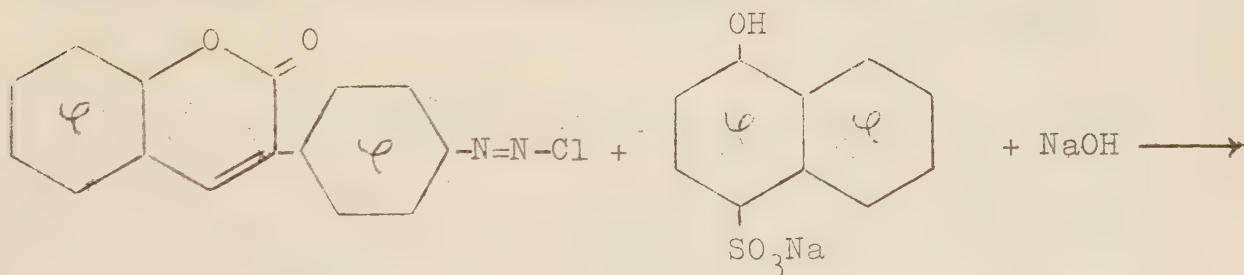
Le précipité est recristallisé dans l'alcool isopropylique, mais la recristallisation se fait mal, en ce sens que le colorant est très peu soluble dans ce solvant bouillant. Nous sommes conduits à 14,2 g de cristaux brun-rouges foncés fondant à 160-162°C. Rdt : 91 %.

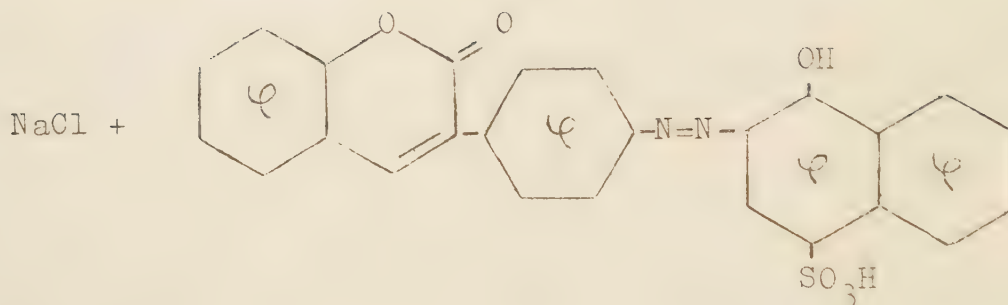
Analyse : $C_{25}H_{16}N_2O_3$ P.M. : 392,39

calculé : C : 76,52 % H : 4,11 % N : 7,14 %
trouvé : C : 75,11 % H : 3,94 % N : 7,09 %



Acide hydroxy-1 (β -coumarinylphényl p-azo)-2 naphthalène sulfonique-4.

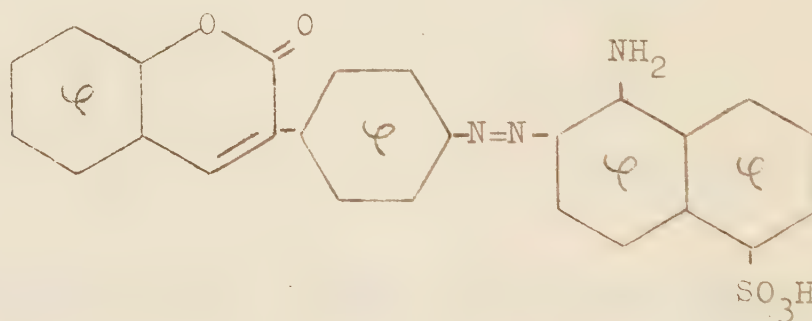




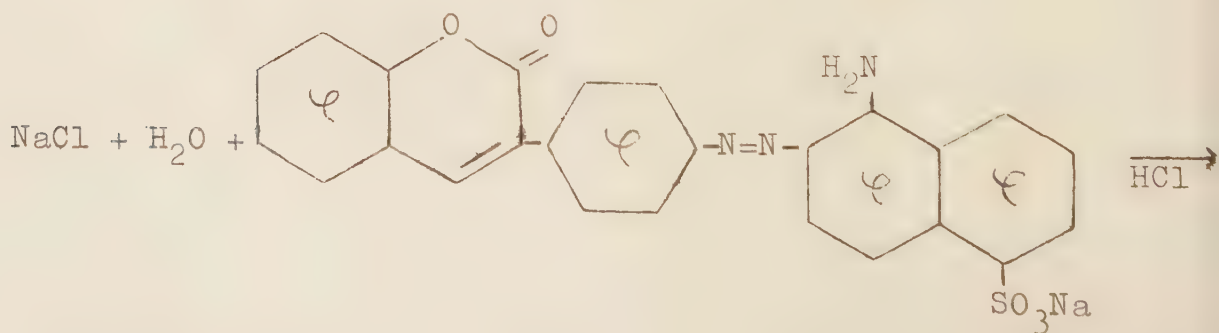
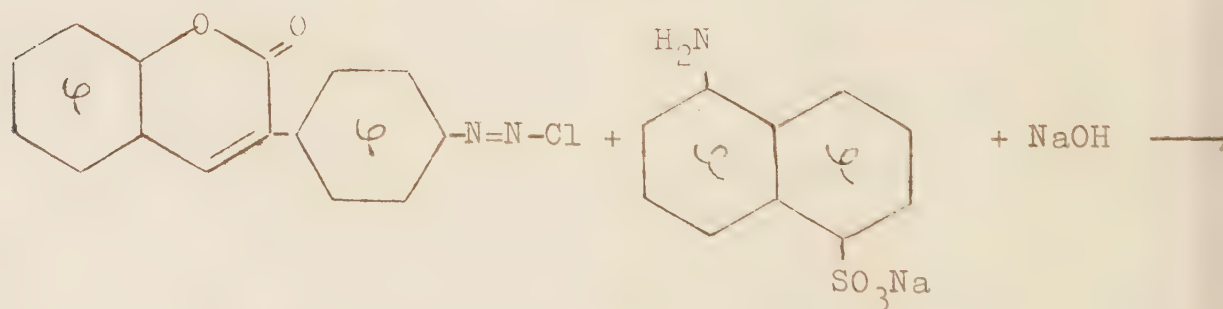
Réactifs

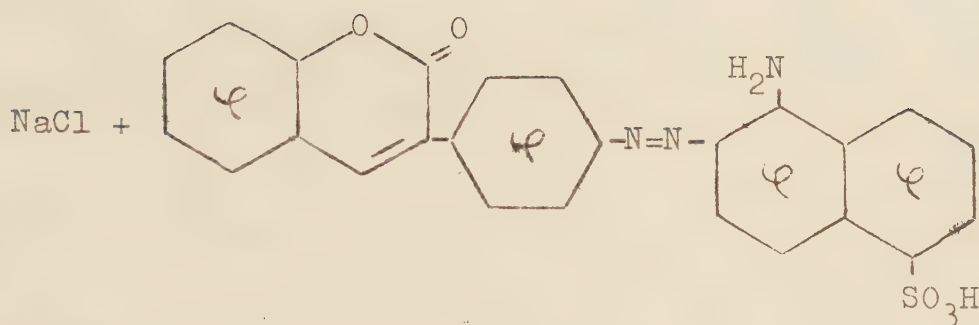
(p-aminophényl)-3 coumarine	9,5 g (0,04 mole)
Nitrite de sodium	2,8 g (0,04 mole)
HCl N	100 ml (0,1 mole)
Acide Neville Winter	10 g
Acétate de sodium	0,8 g

Nous obtenons 16,8 g d'un produit brun-noir, non re-cristallisable, se décomposant vers 260°C. Rdt : 89 %.



Acide (β -coumarinylphényl p-azo)-2 amino-1 naphthalène sulfonique-5.

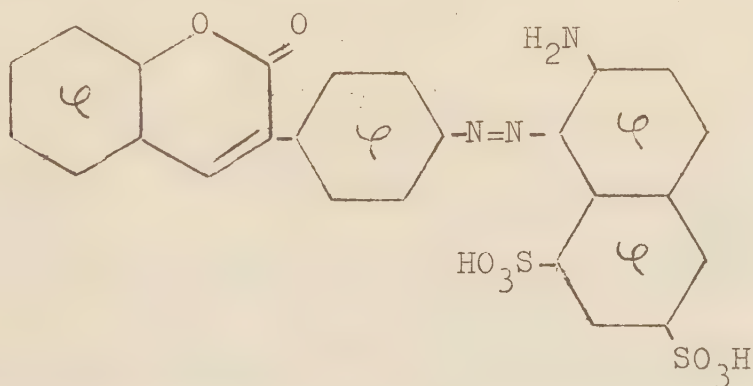




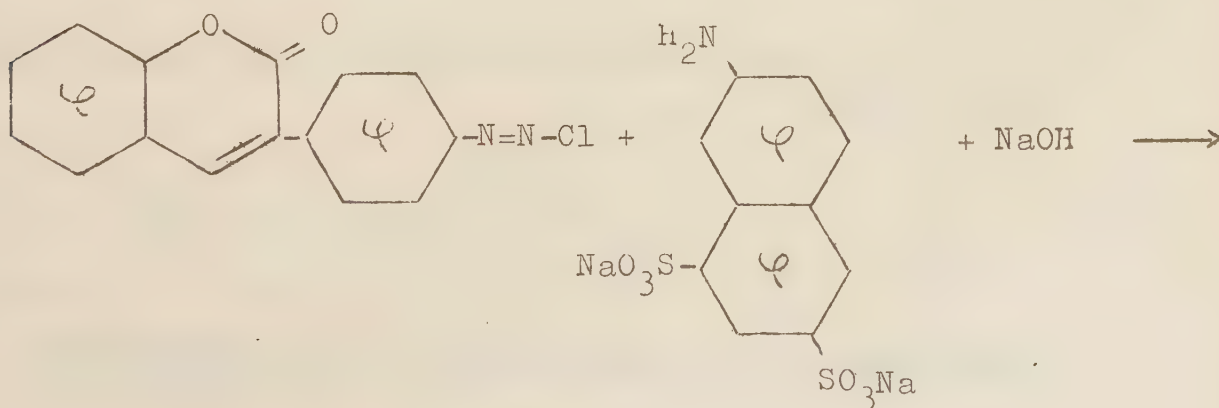
Réactifs

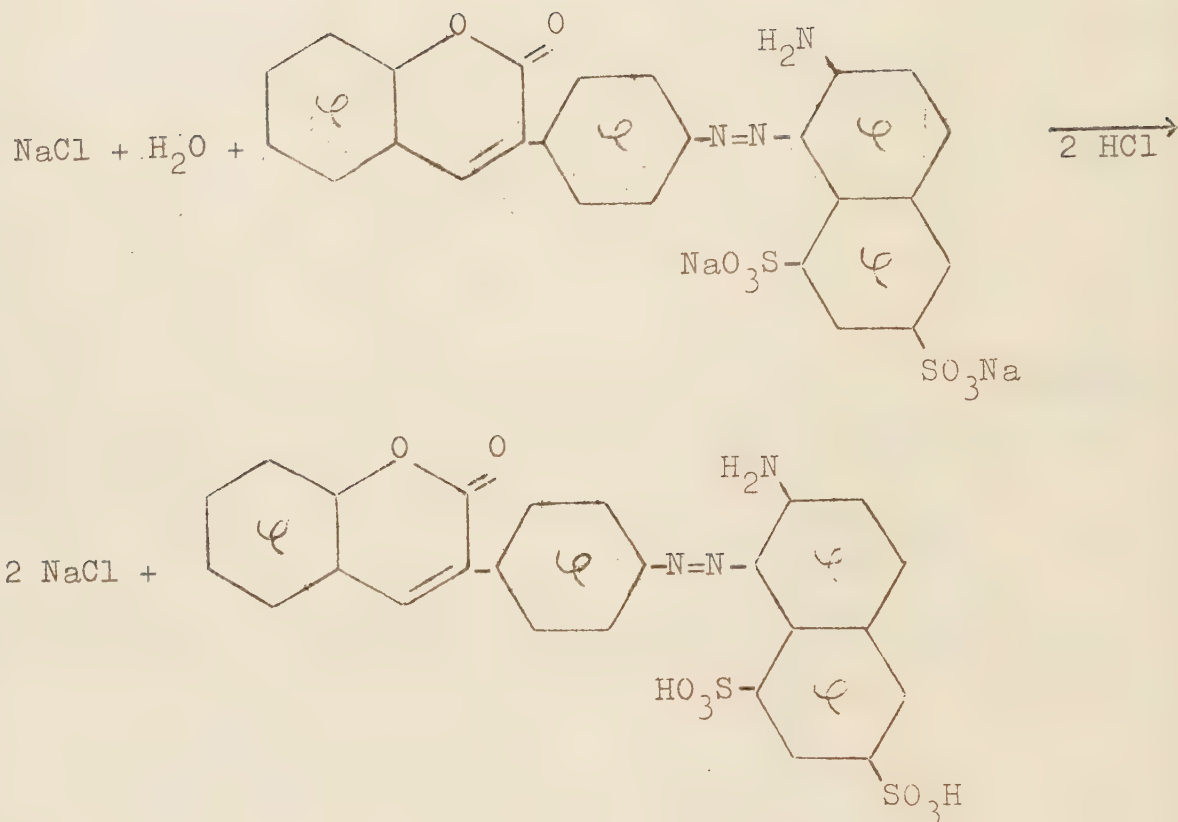
(p-aminophényl)-3 coumarine	4,75 g (0,02 mole)
Nitrite de sodium	1,4 g (0,02 mole)
HCl N	50 ml (0,05 mole)
Acide amino-1 naphthalène sulfonique-5	5 g (0,022 mole)
Acétate de sodium	0,4 g

Nous obtenons 8,1 g de cristaux bleus, non recristallisables, mais que nous lavons à l'eau et à l'éther. Le point de fusion est supérieur à 360°C. Rdt : 86 %.



Acide (6-coumarinylphényl p-azo)-1 amino-2 naphthalène disulfonique-6,8.





Réactifs

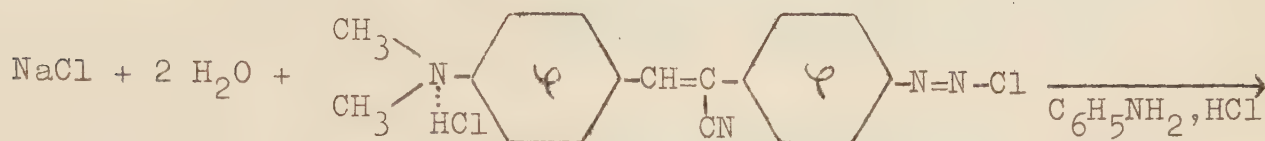
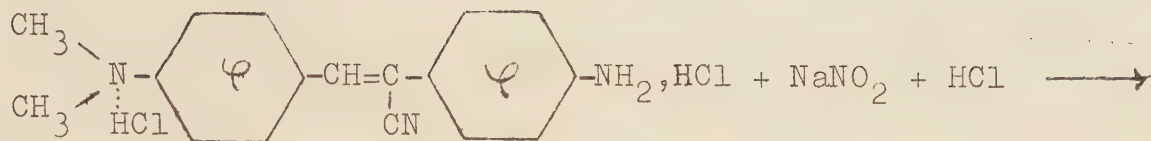
(p-aminophényl)-3 coumarine	4,75 g (0,02 mole)
Nitrite de sodium	1,4 g (0,02 mole)
HCl N	50 ml (0,05 mole)
Acide amino-2 naphthalène sulfo- nique-6,8	6,5 g (0,021 mol)
Acétate de sodium	0,4 g

Après lavage du précipité, nous obtenons 7,3 g de cristaux bruns, non recristallisables, se décomposant vers 200°C. Rdt : 66 %.

c) Colorants obtenus à partir de l' amino-4 diméthylamino-4' α-cyanostilbène.



(p-aminophénylazo)-4 diméthylamino-4' α-cyanostilbène.



Réactifs

Amino-4 diméthylamino-4'-cyano-	2,63 (0,01 mole)
stilbène	
Nitrite de sodium	0,7 g (0,01 mole)
HCl N	35 ml (0,035 mole)
Aniline	1,0 g (0,0107 mole)
Acétate de sodium	0,2 g

Nous diazotons l'amine selon la méthode directe. Dès que les premières gouttes de nitrite sont entrées en contact avec la solution du chlorhydrate de l'amine, celle-ci prend une coloration violette intense, analogue à celle d'une solution de permanganate de potassium. Après l'addition de nitrite l'agitation est maintenue pendant 6 heures, la solution étant refroidie à une température inférieure à 0°C. On ajoute alors l'acétate de sodium, puis l'aniline.

Après 24 heures, on alcalinise par une solution de carbonate de sodium. Le précipité est filtré et recristallisé dans l'alcool, ce qui nous conduit à 0,75 g de cristaux rouges foncés fondant au-delà de 360°C. Rdt : 21 %.

Analyse : $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5$ P.M. : 367,44

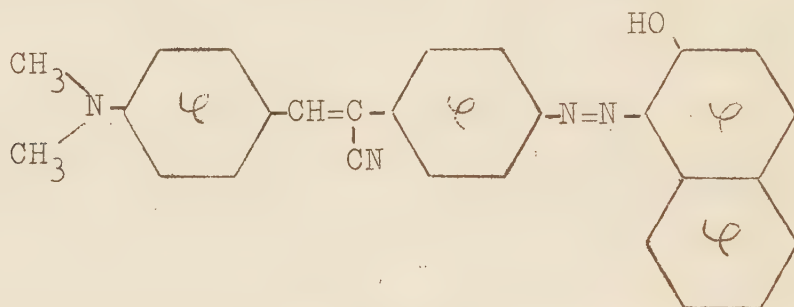
calculé :	C : 75,18 %	H : 5,76 %	N : 19,06 %
trouvé :	C : 69,78 %	H : 5,43 %	N : 15,32 %

Spectre infra-rouge n° 7 :

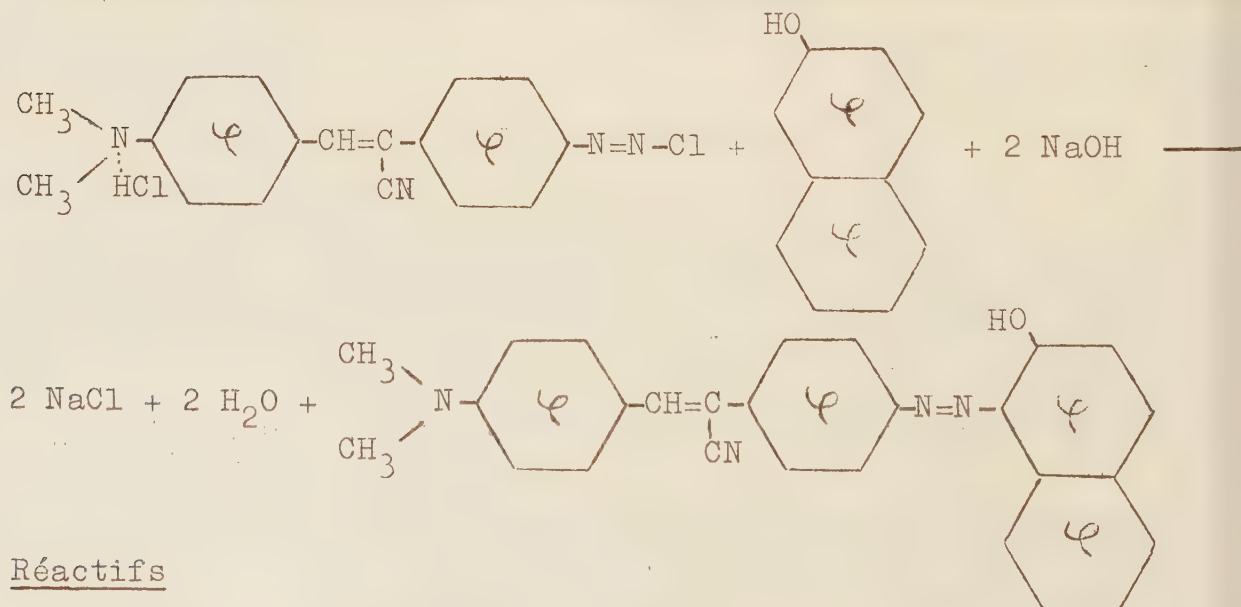
Nous constatons la présence des bandes :

- 2.200 cm^{-1} : fonction nitrile
- 3.550 cm^{-1} - 3.400 cm^{-1} : fonction amine
- 1.245 cm^{-1} : fonction amine primaire
- 1.370 cm^{-1} : groupement N-diméthylamino
- 1.410 cm^{-1} - 945 cm^{-1} : peut-être fonction acide.

Ces données ne nous ont pas permis de déterminer la formule du composé obtenu. Néanmoins, étant donné l'intense coloration violette constatée dès l'addition de quelques gouttes de nitrite, phénomène anormal, nous supposons qu'il s'est produit des réactions secondaires autres que la diazotation (peut-être une oxydation partielle).



(β -hydroxy α -naphthylazo)-4 diméthylamino-4' α -cyanostilbène



Réactifs

Amino-4 diméthylamino-4' α -cyano-
stilbène

Nitrite de sodium

HCl N

β -naphtol

Acétate de sodium

2,65 g	(0,01 mole)
0,7 g	(0,01 mole)
35 ml	(0,035 mole)
1,5 g	(0,01 mole)
0,2 g	

Nous opérons comme dans le cas précédent. Au début de la diazotation nous observons une intense coloration violette. La copulation se fait en milieu alcalin, le β -naphthol étant préalablement dissous dans une solution diluée de soude.

Après 24 heures de copulation nous filtrons le précipité obtenu. Celui-ci est recristallisé dans le propanol, ce qui nous a conduit à 3,4 g de cristaux noirs fondant à 213-215°C. Rdt : 81 %.

Analyse : $C_{27}H_{22}N_4O$ P.M. : 418,48

calculé :	C : 77,49 %	H : 5,30 %	N : 13,39 %
trouvé :	C : 56,10 %	H : 4,64 %	N : 9,96 %

Spectre infra-rouge n° 8 :

Nous reconnaissons les bandes :

- 3.350 cm^{-1} - 1.325 cm^{-1} - 1.210 cm^{-1} : fonction phénol
- 2.175 cm^{-1} : fonction nitrile
- 1.370 cm^{-1} : groupement N-diméthylamino
- 1.730 cm^{-1} : bande que nous pouvons attribuer à un groupement carbonyle
- 945 cm^{-1} : bande que nous pouvons attribuer à une fonction acide.

B - PREPARATION DE COLORANTS DISAZOÏQUES

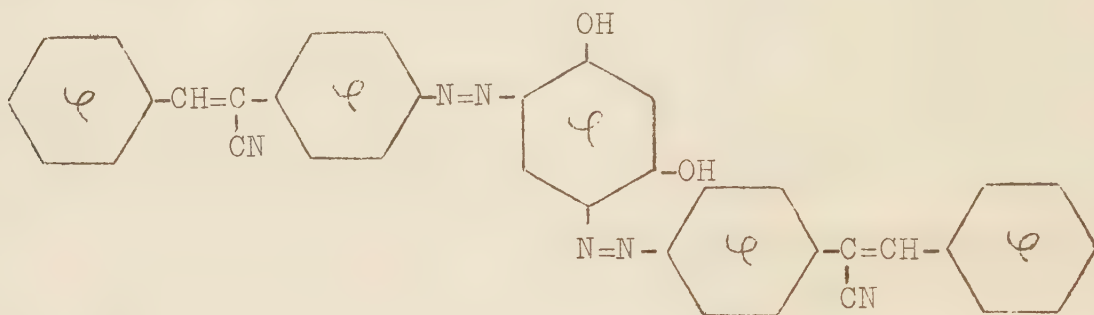
Nous avons préparé quelques colorants disazoïques en copulant 2 moles d'un chlorure de diazonium avec un mole de résorcine ou d'acide H.

WALLACH (177) constate en 1882 que la résorcine peut conduire à un colorant disazoïque en copulant une molécule de chlorure de diazonium sur un colorant monoazoïque obtenu en copulant un chlorure de diazonium avec la résorcine. St. V. KOSTANECKI (178) copule directement 2 molécules de chlorure de diazonium sur la résorcine en milieu fortement alcalin, et obtient le même colorant que WALLACH.

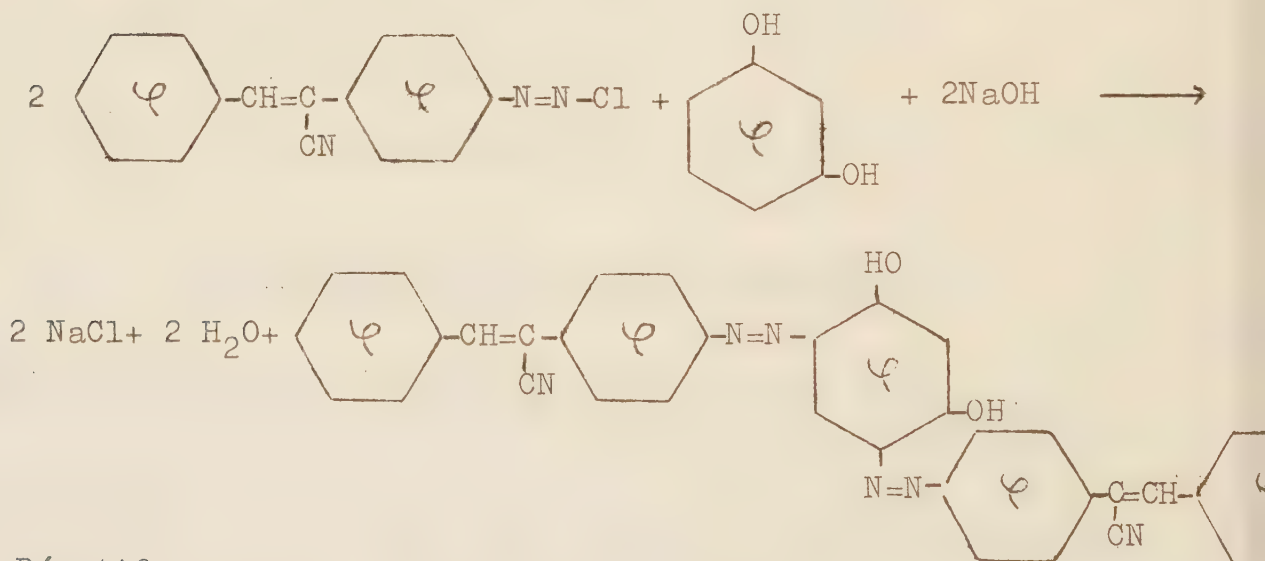
L'acide H ou acide amino-1 hydroxy-8 naphthalène disulfonique-3,6 peut, d'après ses propriétés d'amine et de phénol, copuler 2 fois, en position 2 et en position 7. La première copulation doit être faite en milieu acide (on copule alors en ortho de la fonction amine), la deuxième se faisant en milieu alcalin.

1) Préparation de colorants dérivés de la résorcine

La diazotation et la copulation se font comme dans le cas de la préparation des colorants monoazoïques. La résorcine (1 mole pour 2 moles d'amine) est dissoute dans une solution diluée de soude. La copulation se fait en milieu fortement alcalin (pH = 10).



Dihydroxy-1,3 di(<p-azo>α-cyanostilbène)-4,6 benzène.



Réactifs

Amino-4 α-cyanostilbène	13,2 g (0,06 mole)
Nitrite de sodium	4,2 g (0,06 mole)
HCl N	150 ml (0,15 mole)
Résorcine	3,3 g (0,03 mole)
Acétate de sodium	1,2 g

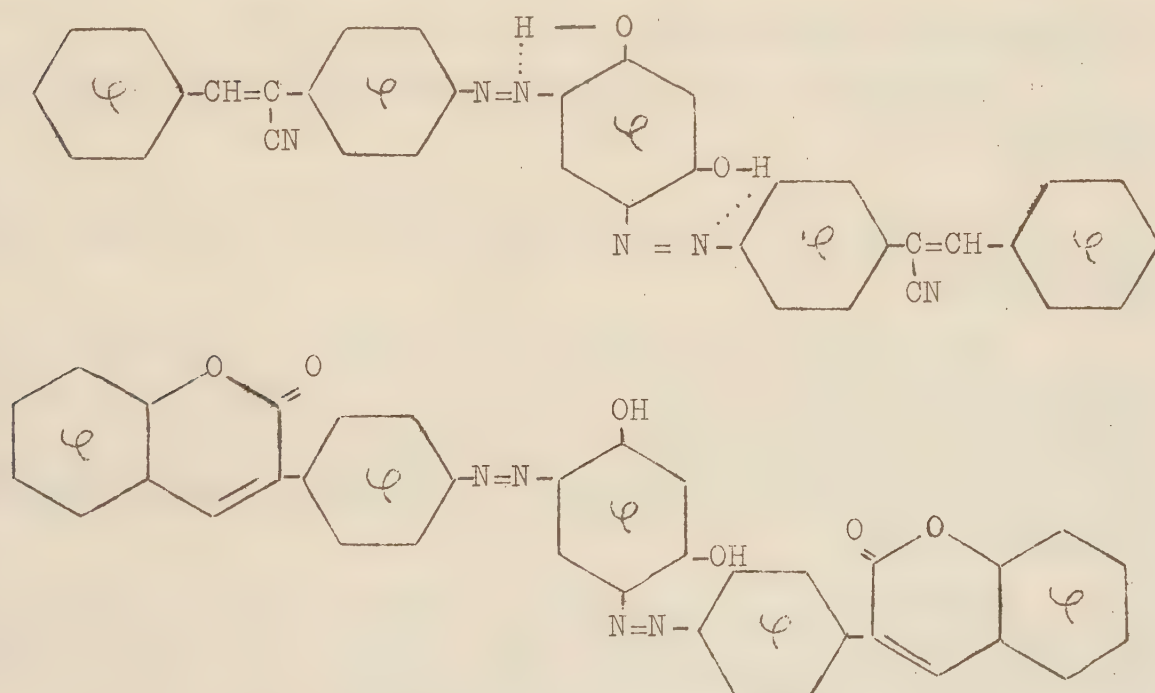
Le précipité obtenu est lavé à l'eau et à l'acétone, ce qui nous conduit à 15,6 g de cristaux brun-rouges se décomposant vers 160°C. Rdt : 90 %.

Spectre infra-rouge n° 9.

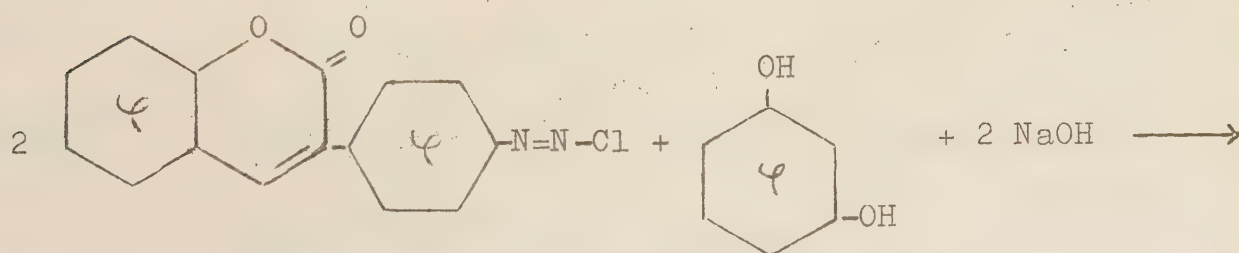
Nous reconnaissons les bandes :

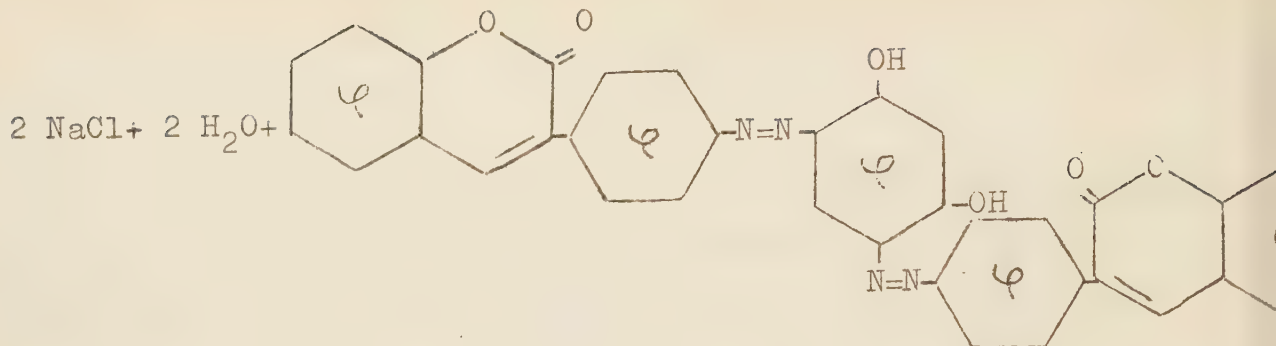
- 3.050 cm^{-1} : groupement OH avec liaison intramoléculaire.
- 1.320 cm^{-1} : fonction phénol
- 2.200 cm^{-1} : groupement nitrile
- 840 cm^{-1} : l'intensité très forte de cette bande nous fait admettre qu'il s'agit de la bande caractéristique d'un noyau benzénique tétra-substitué.

Il semble s'être formé une liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène d'une fonction phénol et l'atome d'azote en ortho. Nous pouvons admettre la formule :



Dihydroxy-1,3 di(β-coumarinylphényl p-azo)-4,6 benzène.





Réactifs

(p-aminophényl)-3 coumarine	14,3 g (0,06 mole)
Nitrite de sodium	4,2 g (0,06 mole)
HCl N	150 ml (0,15 mole)
Résorcine	3,3 g (0,03 mole)
Acétate de sodium	1,2 g

Après lavage par de l'eau et de l'acétone, nous obtenons 16,1 g de cristaux brun-rouges se décomposant à 130°C. Rdt : 94 %

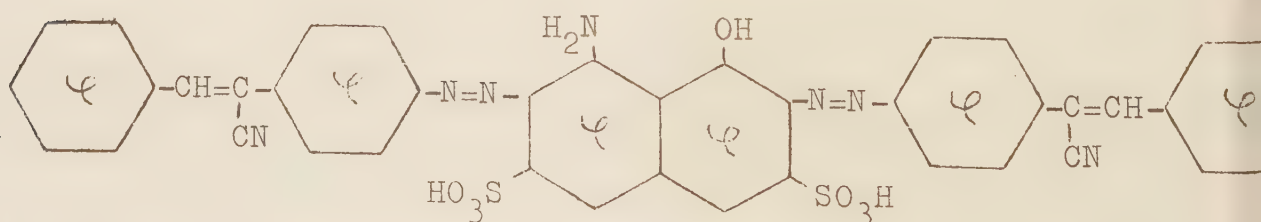
2) Préparation de colorants dérivés de l'acide H

Etant donné que la première copulation se fait en milieu acide et la seconde en milieu alcalin, le mode opératoire sera différent.

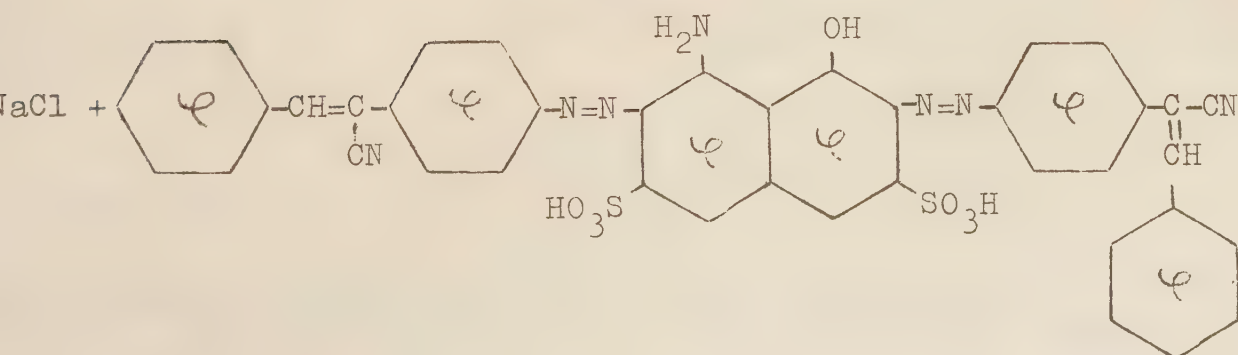
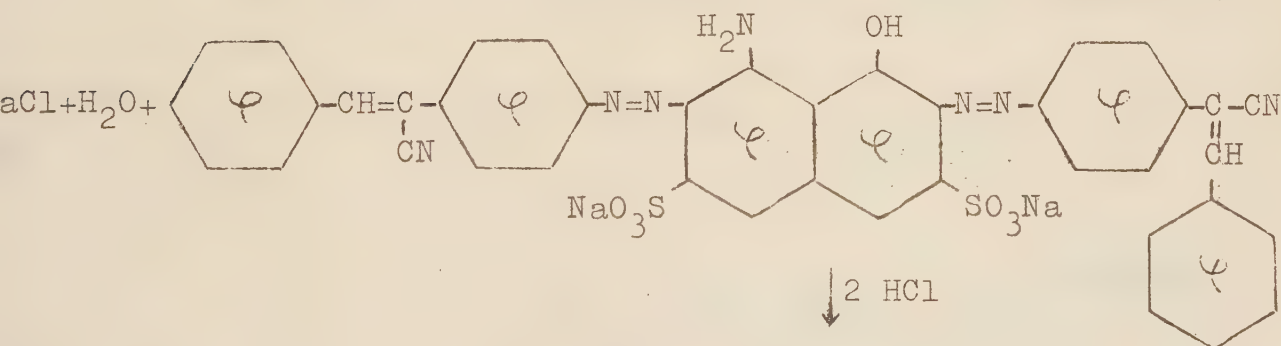
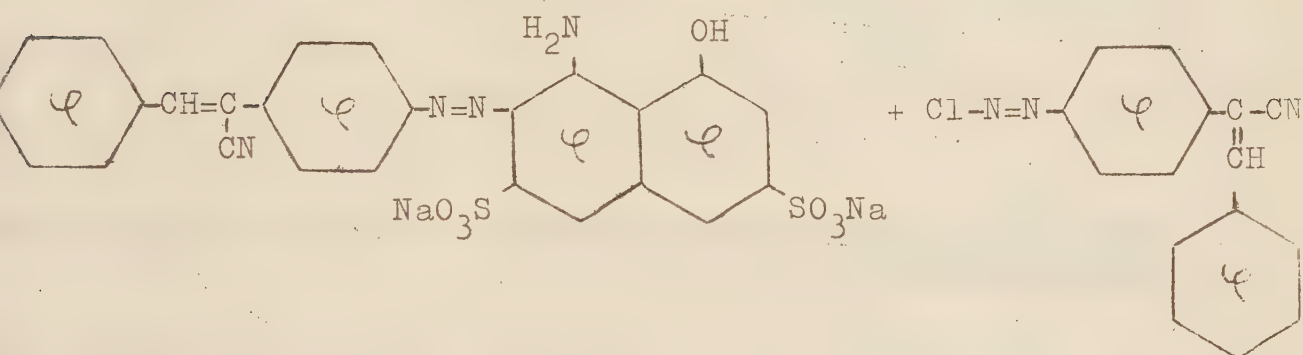
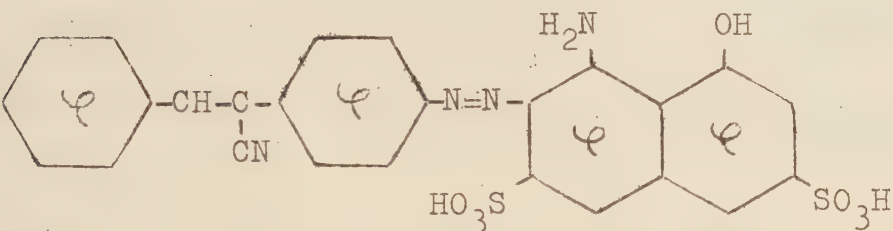
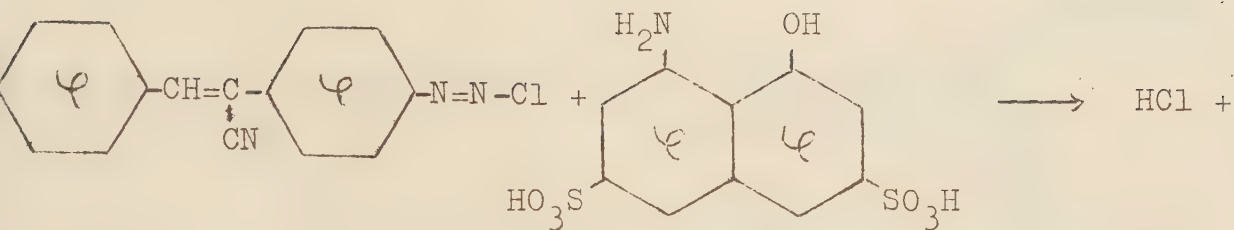
L'amine destinée à la préparation du colorant doit être diazotée en 2 fois, en opérant chaque fois sur des quantités égales de réactifs.

Une première moitié de l'amine est donc diazotée comme habituellement, puis on ajoute l'acétate de sodium. Le pH du milieu est alors de 4. On ajoute alors l'acide H et on maintient l'agitation pendant 24 heures à température ambiante. Le mélange qui a pris une coloration violette foncée est alors neutralisé par une solution de carbonate de sodium puis alcalinisé par de la soude diluée.

D'autre part, on diazote l'autre moitié de l'amine; après addition d'acétate de sodium, nous ajoutons le colorant monoazoïque obtenu précédemment et nous ajustons le pH aux environs de 9. Le milieu prend alors une coloration noire. Après 24 heures d'agitation, nous acidifions légèrement à pH = 6 et nous filtrons. Le précipité, qui colmate fortement le filtre, est lavé par de l'eau.



Acide amino-1 hydroxy-8 di((p-azo)α-cyanostilbène)-2,7 naphthalène-disulfonique-3,6.



Réactifs

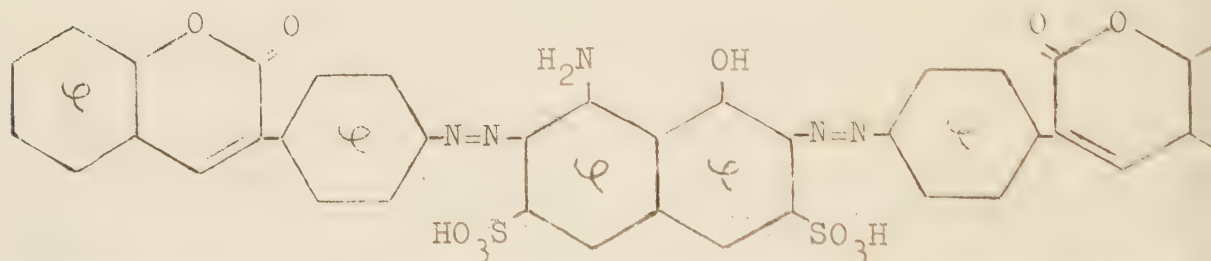
Pour chaque diazotation :

Amino-4 α -cyanostilbène	5,5 g (0,025 mole)
Nitrite de sodium	1,75 g (0,025 mole)
HCl N	70 ml (0,07 mole)
Acétate de sodium	0,5 g

Pour la copulation en milieu acide :

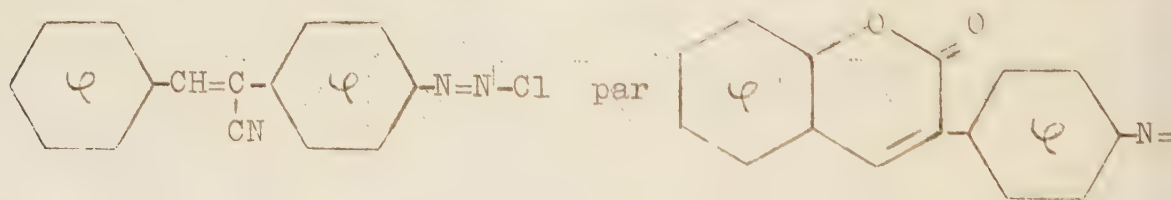
Acide H impur (397 g = 1 mole)	10 g (0,025 mole)
--------------------------------	-------------------

Nous obtenons 17,2 g de cristaux noirs fondant au-delà de 360°C. Rdt : 88 %.



Acide amino-1 di(β-coumarinylphényl p-azo)-2,7 hydroxy-3 naphthènedisulfonique-3,6.

Nous n'écrirons pas les réactions qui conduisent à ce colorant. Il suffit de remplacer dans les réactions précédentes



Réactifs

Pour chaque diazotation :

(p-aminophényl)-3 coumarine	4,75 g (0,02 mole)
Nitrite de sodium	1,4 g (0,02 mole)
HCl N	50 ml (0,05 mole)
Acétate de sodium	0,4 g

Pour la copulation en milieu acide :

Acide H	8 g (0,02 mole)
---------	-----------------

Nous obtenons 12,6 g de cristaux noirs fondant au-delà de 360°C. Rdt : 77 %.

C - SOLUBILITES DES COLORANTS AZOIQUES

L'étude de la solubilité dans l'eau d'un colorant est intéressante et nécessaire du point de vue tinctorial. Habituellement, ces solubilités sont cotées de 1 à 5, la cote 1 correspondant à une solubilité de quelques grammes par litre, alors que la cote 5 correspond à une forte solubilité. Cette cotation ne présente aucun intérêt dans le cas des colorants que nous avons préparés, leur solubilité étant très faible.

Nous avons établi approximativement la solubilité des colorants précédents dans l'eau en milieu neutre et en milieu alcalin (pH = 8-9) à 20°C et à 100°C. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous. Pour plus de commodité, nous avons indiqué le colorant en indiquant l'amine et le couplant, c'est-à-dire sous la forme classique A $\rightarrow$ C. Ces solubilités ne sont données qu'à titre indicatif.

Nous avons schématisé les 2 amines de départ par les symboles :

A₁ pour le p-amino α -cyanostilbène

A₂ pour la (p-aminophényl)-3 coumarine.

Colorant	pH = 7		pH = 8-9	
	20°C	100°C	20°C	100°C
$A_2 \rightarrow \text{Acide H} \leftarrow A_2$	2 g/l	2 g/l		
$A_1 \rightarrow \text{Acide H} \leftarrow A_1$	2 g/l	2 g/l		
$A_2 \rightarrow \text{Acide Neville Winter}$	0,3g/l	0,4g/l		
$A_1 \rightarrow \text{Acide Neville Winter}$	0,3g/l	0,4g/l		
$A_2 \rightarrow \text{Acide amino-2 naphthalène disulfonique-6,8}$	négligeable		négligeable	0,4g/l
$A_1 \rightarrow \text{Acide amino-2 naphthalène disulfonique-6,8}$	id.		id.	0,4g/l
$A_2 \rightarrow \text{Acide amino-1 naphthalène sulfonique-5}$	0	0	id.	0,3g/l
$A_1 \rightarrow \text{Acide amino-1 naphthalène sulfonique-5}$	0	0	id.	0,3g/l
$A_2 \rightarrow \beta\text{-Naphtol}$	0	0	négligeable	
$A_1 \rightarrow \beta\text{-Naphtol}$	0	0	id.	id.
$A_2 \rightarrow \text{Résorcine} \leftarrow A_2$	0	0	id.	id.
$A_1 \rightarrow \text{Résorcine} \leftarrow A_1$	0	0	id.	id.
$A_1 \rightarrow \text{N-diméthylaniline}$	0	0		

Nous voyons donc que ces colorants peuvent être classés en 2 groupes :

- 1) les colorants solubles : ce seront les colorants acides, donc les 8 premiers du tableau précédent.
- 2) les colorants plastosolubles : ce seront les colorants à caractère basique.

CINQUIEME PARTIE

ESSAIS DE TEINTURE

CHAPITRE 1

GENERALITES

Parmi les nombreux colorants existants, les colorants azoïques occupent une place importante. Ils peuvent teindre de nombreuses fibres, mais doivent remplir certaines conditions afin de présenter un intérêt notable.

1) Teinture de la laine et de la soie

Par suite de la structure polypeptidique de la laine et de la soie, les colorants acides ou basiques pourront teindre ces fibres. Néanmoins, les colorants basiques ne sont pas utilisés à cause de leur manque de solidité à la lumière.

Pour qu'un colorant puisse teindre la laine ou la soie, il faut qu'il soit soluble dans l'eau, au moins partiellement. Un colorant teint bien une fibre si après teinture le bain de teinture est totalement épuisé, c'est-à-dire, si le bain est pratiquement incolore. On dit que le colorant monte bien sur la fibre. Si le bain n'est pas totalement épuisé et que celui-ci reste très fortement coloré, on dit que le colorant tache la fibre. Enfin, si le colorant reste intégralement ou presque dans le bain, on dit que le colorant réserve la fibre.

D'autre part, la solidité d'un colorant dépend de la fibre sur laquelle il a été utilisé. Les 2 solidités les plus importantes sont la solidité à la lumière cotée de 1 à 8 (1 solidité faible, 8 solidité exceptionnelle) et la solidité au lavage cotée de 1 à 5. Nous y reviendrons plus loin. Signalons toutefois que les solidités pour laine d'un colorant azoïque sont de l'ordre de 4 pour la solidité à la lumière et de 2-3 pour la solidité au lavage mécanique, ce qui correspond à environ 4 pour la solidité au lavage main, compte-tenu du dégorgeement sur laine et sur coton.

A titre d'exemple, nous indiquons ci-dessous les solidités de 3 colorants analogues, du point de vue structure, à ceux que nous avons préparés. Ces colorants sont fabriqués par la FRANCAISE DES MATIERES COLORANTES.

Acide Ponceau 3 R	(solidité à la lumière : 4 (solidité au lavage : 2
Jaune Métanile	(solidité à la lumière : 4 (solidité au lavage : 2
Violet acide solide BR	(solidité à la lumière 4 (solidité au lavage : 2-3

Les colorants pour laine peuvent être classés en 3 groupes :

- 1) Les colorants sulfacides : ce sont des colorants fortement acides qui sont utilisés en présence d'acide sulfurique
- 2) Les colorants acétacides : ce sont des colorants moyennement acides et qui sont utilisés en présence d'acide acétique.
- 3) Les colorants foulons : ce sont des colorants faiblement acides et qui sont utilisés en présence d'acide formique.

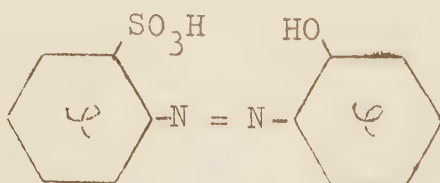
Les colorants acides que nous avons préparés entrent dans la catégorie des colorants foulons.

2) Teinture du coton

Les meilleurs colorants pour coton sont les colorants réactifs ou colorants substantifs. Toutefois, les colorants acides teignent parfois assez bien le coton.

3) Teinture du nylon

Les colorants azoïques acides teignent bien le nylon. La solidité au lavage peut être très bonne; par contre, pour que la solidité à la lumière soit bonne il faut que l'enchaînement azoïque $-N=N-$ soit protégé. Pour cela, l'expérience a montré que la structure du colorant doit être la suivante :



4) Teinture du tergal

Généralement, les seuls colorants utilisés pour la teinture du tergal sont des colorants plastosolubles, mais il est nécessaire que la molécule soit petite (masse moléculaire de l'ordre de 250 à 300) ce qui n'est pas le cas des colorants que nous avons préparés. En effet, une grosse molécule ne pourrait pas pénétrer dans la fibre.

5) Teinture des autres fibres

Les rayonnées (rayonne viscosse, acétate de cellulose) se teignent comme le coton. Le crylor se teint comme le tergal.

CHAPITRE 2

PREPARATION DES TISSUS DE FIBRES NATURELLES OU ARTIFICIELLES POUR LA TEINTURE

La laine, la soie, le coton, les rayones subissent un traitement spécial avant la teinture.

1) Traitement de la laine

La teinture de la laine se fait après foulonnage et dégraissage.

Les tissus de laine venant des métiers à tisser sont constitués par des fils peu serrés. Le foulonnage les rapproche et les soude plus ou moins les uns aux autres. Le dégraissage débarrasse les fibres des matières d'enzymage, des savons et des produits alcalins utilisés au cours de la préparation des tissus de laine.

2) Traitement de la soie

Les tissus de soie sont soumis à un décreusage, c'est-à-dire, à un lavage avec du savon pendant 2 heures à 100°C.

3) Traitement du coton

Le coton est lavé, cuit avec de la chaux ou de la soude, blanchi, puis mercerisé.

Le blanchiment se fait par un traitement à l'eau oxygénée ou par l'ozone. Le mercerisage consiste en un traitement du coton par de la soude à 30°Bé. Ceci a pour effet de diminuer la longueur de 25 %, mais donne au tissu du brillant et augmente sa solidité.

4) Les rayones

On distingue 2 sortes de rayonne :

a) les rayones de cellulose régénérée, dont l'élément constitutif est la cellulose. C'est ainsi que la rayonne viscose est obtenue à partir du xanthogénate de cellulose.

b) les rayones d'ester cellulosique, dont la plus connue est l'acétate de cellulose.

Les rayones présentent généralement des irrégularités de fabrication. Ceci entraîne à la teinture un mauvais unisson et des barrures.

CHAPITRE 3

SOLIDITES DES COLORANTS MONTES SUR TISSUS

Les tissus teints doivent répondre à certaines normes de solidité à l'usage. Les 2 principales sont la solidité à la lumière et la solidité au lavage. Ces solidités dépendent, non seulement du colorant, mais aussi de la fibre sur laquelle ils ont été utilisés.

A - SOLIDITE A LA LUMIERE

L'étude de la solidité à la lumière se fait à l'aide d'un fadéomètre. Le fadéomètre est constitué par une cage fermée comportant à l'intérieur :

- un cercle mobile sur lequel on dispose les échantillons à étudier;
- un arc électrique placé au centre de l'ensemble et éclairant fortement les échantillons placés sur le cercle mobile;
- une cuve contenant de l'eau et qui sert à maintenir une humidité constante.

La température est maintenue à 20°C.

En même temps que l'échantillon, une carte-témoin constituée par 8 échantillons de laine teints avec des colorants étalons (échelle de bleus) est exposée à la même lumière et dans les mêmes conditions. La totalité de l'échantillon et de l'échelle de bleus est exposée à la lumière pendant 20 heures, puis on cache une partie de l'échantillon à étudier ainsi qu'une partie des 8 échantillons de l'échelle de bleus. On expose, à la même lumière et pendant 20 heures la partie restante, puis on cache une partie supplémentaire de chaque échantillon et on expose la partie restante pendant 40 heures; enfin, une partie restante de chaque échantillon est cachée et le reste est exposé pendant 80 heures. Ainsi, l'échantillon à étudier et l'échelle de bleus comportent 5 parties :

- une partie non exposée à la lumière,
- une partie exposée 20 heures,
- une partie exposée 40 heures,
- une partie exposée 80 heures,
- une partie exposée 160 heures.

En comparant la dégradation de la couleur de l'échantillon d'une zone à l'autre à celle des échantillons de l'échelle de bleus, on arrive à déterminer, par comparaison, la solidité à la lumière. On attribuera au colorant étudié la même cote de 1 à 8 que celle de l'échantillon de l'échelle de bleus qui a subi dans le même temps la même dégradation.

Les colorants utilisés pour constituer l'échelle de bleus ont été fixés par une convention internationale. Ils sont utilisés sur laine; ce sont tous des bleus et ils dépendent de la cote de solidité. Les solidités à la lumière sont cotées de 1 à 8. Nous indiquons ci-dessous pour chaque cote la correspondance de solidité, le nom du colorant utilisé pour l'échelle de bleus et la maison qui le fabrique.

Cote	Correspondance solidité	Colorants	Fabricant
1	Très faible	Bleu brillant Acilan FFR	Bayer
2	faible	Bleu brillant Acilan FFB Bleu acide brillant JR	Bayer F.M.C.
3	modérée	Cyanine Supranol 6 B Cyanine brillante 6 B Bleu brillant Coomassie R Bleu acide brillant 6 B	Bayer Ciba I.C.I. F.M.C.
4	assez bonne	Bleu Supramin EG	Bayer
5	bonne	Bleu Solvay RN Bleu solide Acilan RX Bleu alizarine lumière R Saphir d'alizarine acide R	I.C.I. Bayer Sandoz F.M.C.
6	très bonne	Bleu alizarine lumière 4GL	Sandoz
7	excellente	Bleu Solidon 4 BC poudre Indigosol 04 B Anthrasol 04 B Indigo Solasol 4 B	I.C.I. Durand Hoechst F.M.C.
8	exceptionnelle	Bleu indigosol AGG Bleu anthrasol AGG	Durand Hoechst

Pour une cote déterminée, plusieurs colorants peuvent être utilisés. Il va sans dire qu'ils ont la même solidité.

B - SOLIDITE AU LAVAGE

Comme en ce qui concerne la solidité à la lumière, la solidité au lavage dépend, non seulement du colorant envisagé, mais aussi de la fibre sur laquelle il a été utilisé

Un échantillon de tissu teint de 10 x 6 cm environ est cousu sur ses 4 faces entre un échantillon du même tissu non teint et un échantillon non teint d'un tissu témoin (coton si le tissu teint est la laine, rayonne viscose s'il s'agit de nylon). L'ensemble est alors placé dans 100 ml d'une solution à 5 g/l de savon de Marseille maintenue à 40°C. On maintient une agitation continue pendant 30 mn. On rince 2 fois à l'eau distillée puis pendant 10 mn à l'eau courante. On essore puis on défait la couture sur 3 cotés; on fait sécher l'ensemble à température ordinaire en disposant les 3 échantillons de tissus de telle sorte qu'ils ne soient en contact que par la couture.

On détermine alors la solidité de l'échantillon à l'aide des 2 gammes-étalons éditées par les commissions de solidités. L'une de ces gammes sert à évaluer la dégradation de la nuance par comparaison de l'échantillon lavé avec un échantillon non lavé. L'autre permet d'évaluer le dégorge-ment du colorant sur chacun des 2 témoins. L'ensemble de ces 2 gammes constitue l'échelle de gris.

Les cotations se font donc par comparaison. Les cotes adoptées correspondent aux qualités suivantes :

- cote 5 : très bonne,
- cote 4 : bonne,
- cote 3 : assez bonne,
- cote 2 : modérée,
- cote 1 : faible.

On peut, pour un même essai de solidité au lavage, indiquer les 3 cotes correspondant à la dégradation de la nuance et aux dégorgements sur les témoins ou simplement indiquer une valeur de solidité au lavage qui est fonction des 3 cotes.

CHAPITRE 4

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons séparé les colorants que nous avons obtenus en 2 groupes :

1) Les colorants solubles

Ce sont les 8 colorants comportant un groupement acide sulfonique. Ils seront donc solubles, sinon dans l'eau, du moins dans une solution alcaline. Etant donné leur faible solubilité ils entreront dans la catégorie des colorants foulons.

Les 2 colorants dérivés de l'acide H et les 2 colorants dérivés de l'acide Neville-Winter sont solubles dans l'eau. Les 4 autres sont insolubles en milieu neutre mais se dissolvent à 100°C en milieu légèrement alcalin.

2) Les colorants plastosolubles

Il s'agit des 2 colorants dérivés du β -naphtol, des 2 colorants dérivés de la résorcine et du (p-aminophénylazo)-4 diméthylamino-4' α -cyanostilbène.

Ces 2 groupes de colorants ont été étudiés séparément du point de vue tinctorial.

I - ESSAIS DE TEINTURE DES COLORANTS SOLUBLES

Nous avons fait des essais de teinture sur les tissus suivants :

- 1) laine,
- 2) soie,
- 3) coton,
- 4) nylon,
- 5) acétate de cellulose,
- 6) crylor,
- 7) tergal.

L'essai sur tergal a été fait en adjoignant un petit échantillon de tergal à l'échantillon de laine au cours de l'essai de teinture de la laine.

Nous avons également fait des essais d'impression sur:

- 8) soie,
- 9) nylon.

A - MODES OPERATOIRES

1) Teinture de la laine

Réactifs

Colorants solubles à pH = 7 :

Colorant	0,1 g
eau distillée	250 ml
acide formique à 10 %	1 ml
tissu de laine	5 g

Colorants insolubles à pH = 7 :

En plus carbonate de sodium à 10 % 5 ml

Le colorant est dissous dans l'eau chaude en présence éventuellement de carbonate de sodium. Pour avoir une dissolution à peu près complète on porte le mélange à l'ébullition. On ajoute alors l'acide formique et le tissu de laine, puis l'ensemble est maintenu à l'ébullition pendant une heure.

Dans le cas des colorants insolubles en milieu neutre nous avons ajouté 2 ml d'acide formique après 30 mn.

Après teinture, l'échantillon est rincé 10 mn dans l'eau courante puis séché.

Nous avons fait un essai de solidité à la lumière et un essai de solidité au lavage comme indiqué plus haut sur les tissus ainsi teints.

2) Teinture de la soie

Réactifs

Colorants solubles à pH = 7 :

Colorant	0,12 g
Eau	300 ml
Acide formique à 10 %	1,5 ml
tissu de soie	6 g

Colorants insolubles à pH = 7 :

En plus carbonate de sodium à 10 % 10 ml

Nous opérons exactement comme dans le cas de la teinture de la laine. Dans le cas des colorants insolubles en milieu neutre, nous ajoutons après 30 mn de teinture, 3 ml d'acide formique.

3) Teinture du coton

Réactifs

Colorants solubles en milieu neutre :

Colorant	0,1 g
Eau	200 ml
Carbonate de sodium à 10 %	1 ml
Chlorure de sodium à 20 %	5 ml
Tissu de coton	5 g

Colorants insolubles en milieu neutre :

en plus carbonate de sodium à 10 % 5 ml

Le colorant, le carbonate de sodium en solution aqueuse à 10 % et le chlorure de sodium sont dissous dans l'eau bouillante, puis on ajoute le tissu de coton. L'ensemble est maintenu à 100°C pendant 45 mn, puis on laisse refroidir lentement pendant 15 mn. Le tissu est ensuite rincé pendant 10 mn à l'eau courante et séché.

Le chlorure de sodium aide la fixation du colorant sur la fibre.

4) Teinture du nylon

Réactifs

Colorants solubles en milieu neutre :

Colorant	0,1 g
Acide acétique à 10 %	0,5 ml
Sunaptol P en solution aqueuse à 10 %	0,5 ml
Eau	200 ml
Tissu de nylon	5 g

Colorants insolubles en milieu neutre :

en plus carbonate de sodium à 10 % 5 ml

Le sunaptol P est un condensat d'alcools gras et d'oxyde d'éthylène. C'est un émulsionnant à pouvoir élevé et un dispersant remarquable.

Le colorant est dissous dans l'eau froide, additionnée éventuellement de carbonate de sodium. On ajoute ensuite le sunaptol P, l'acide acétique et le tissu de nylon. On porte lentement à l'ébullition que l'on maintient une heure. Après 30 mn, on ajoute 1 ml d'acide acétique aux bains de teinture des 4 colorants insolubles en milieu neutre. Après teinture, on rince 10 mn à l'eau courante et on sèche.

Des essais de solidité à la lumière et de solidité au lavage ont été faits sur les tissus de nylon teints.

5) Teinture de l'acétate de cellulose

Réactifs

Colorants solubles en milieu neutre :

Colorant	0,1 g
Sunaptol P à 10 %	4 ml
Eau	200 ml
Tissu d'acétate de cellulose	5 g

Colorants insolubles en milieu neutre :

en plus carbonate de sodium à 10 % 5 ml

Après dissolution du colorant et du sunaptol P dans l'eau, additionnée éventuellement de carbonate de sodium, on ajoute le tissu. La teinture se fait à 75°C pendant une heure.

6) Teinture du crylor

Réactifs

Colorants solubles en milieu neutre :

Colorant	0,1 g
Acide acétique à 10 %	2 ml
Unisol T	3 gouttes
Eau	200 ml
Tissu de crylor	5 g

Colorants insolubles en milieu neutre :

en plus carbonate de sodium à 10 % 5 ml

L'Unisol T est le condensat de dérivés gras avec l'oxyde de méthylène. C'est un retardateur de teinture et un agent d'unisson. Ce produit ne mousse pas.

Le colorant est dissous dans l'eau chaude, additionnée éventuellement de carbonate de sodium, puis on ajoute l'acide acétique, l'unisol T et le tissu. L'ensemble est porté à l'ébullition qui est maintenue une heure.

Dans le cas des colorants insolubles en milieu neutre on ajoute, après 30 mn de teinture, 2 ml d'acide acétique à 10 %.

Après teinture, on laisse refroidir très lentement de manière à diminuer les risques de déformation et de cassure, puis on rince pendant 10 mn à l'eau courante et on sèche.

7) Teinture du tergal

Les colorants solubles n'étant pas des colorants pour tergal, nous avons seulement voulu vérifier que les colorants que nous avons obtenus réservent le tergal; aussi avons-nous adjoint au tissu de laine un petit échantillon de tergal.

8) Impression sur soie

L'impression comporte 2 parties :

- la préparation de ce que l'on appelle la couleur d'impression,
- les opérations d'impression proprement dites.

Nous traiterons successivement ces 2 parties.

a) Préparation de la couleur d'impression

On mélange à 100°C :

3 g de colorant,
3 g de glycérine,
26 g d'eau,

puis on ajoute à 40°C :

65 g d'une solution aqueuse à 50 % de gomme du Sénégal,
3 g de phosphate disodique.

On mélange par agitation pour obtenir une masse bien homogène. Nous avons ensuite laissé reposer 12 heures avant de tamiser. La solution obtenue est utilisée pour les opérations d'impression.

b) Impression

On peut faire l'impression au cadre ou au rouleau.

L'impression sur cadre se fait à l'aide d'un cadre dans lequel est découpé le dessin.

Pour l'impression au rouleau, on utilise une machine qui permet d'imprimer autant de tissu que l'on désire en une seule opération. La machine est constituée de :

- un rouleau qui porte en relief le dessin à imprimer. Le rouleau, qui est en cuivre, est mobile autour de son axe.

- une cuve ou contre-lame dans laquelle on dispose le colorant et qui est en contact avec le rouleau.

- un feutre sans fin qui passe sur un rouleau et est en contact avec le rouleau précédent par l'intermédiaire du tissu à imprimer. Ce feutre sert à comprimer le tissu sur le rouleau au cours de l'impression.

- une roue dentée dont l'axe est solidaire de l'axe du rouleau portant le dessin à imprimer permet de faire tourner les 2 rouleaux en sens inverse.

- une lame de cuivre fortement aiguisée qui sert à nettoyer le rouleau après son passage dans la cuve. Elle enlève la couleur qui s'est déposée sur les parties en relief du rouleau en la laissant dans les creux. Ceci évite les taches.

Si on tourne autour du rouleau à impression dans le sens de rotation de celui-ci on rencontre successivement la cuve, la lame et le feutre. Le tissu est introduit entre la lame et le feutre et il est tiré de l'autre côté entre le feutre et la cuve. Avant d'introduire le tissu on fait faire aux rouleaux un tour à vide afin d'imprégner le rouleau à impression avec la couleur d'impression. On peut ainsi imprimer une longueur de tissu aussi importante que l'on veut.

Après impression, le tissu est séché à l'étuve à 100°C puis vaporisé. Pour le vaporisage, le tissu est enroulé dans du jute puis placé dans une cuve dans laquelle circule de la vapeur d'eau sèche à 100-102°C et sous une faible pression (de l'ordre de 100 à 200 g/cm²). Le vaporisage, qui sert à fixer le colorant dure une heure. La vapeur doit être sèche pour éviter les taches.

Après vaporisage, on rince pendant 15 à 30 mn à l'eau courante et on sèche.

9) Impression sur nylon

a) Préparation de la couleur d'impression

On mélange sous bonne agitation :

2,5 g de colorant,
4 g de solutène DG,
10 g d'eau,
2 g de phénol,
30 g d'une solution aqueuse à 50 % de gomme du Sénégal,
2 g de sulfate d'ammonium,
0,25 g d'aphrogène HP.

Le solutène DG est constitué de diéthylène glycol. Il sert à empâter les colorants.

L'aphrogène HP est un mélange d'esters riciniques et de produits terpéniques. C'est un produit anti-mousse.

L'impression sur nylon se fait comme l'impression sur soie, mais le vaporisage ne dure que 45 mn.

Remarques

1) La quantité de colorant que nous avons utilisée pour la teinture, soit 2 % du poids de tissu utilisé correspond à la quantité sur laquelle on opère industriellement pour obtenir des nuances moyennes. Pour des nuances claires, on utilise 1 % de colorant et de 4 à 10 % pour des nuances foncées. Nous pourrions ainsi comparer les intensités des nuances obtenues.

2) La préparation des couleurs d'impression a été réalisée avec les quantités de colorants indiquées ci-dessus, sauf dans 3 cas :

- colorant dérivé de l'amino-4 α -cyanostilbène et de l'acide amino-1 naphthalène sulfonique-5 :

impression sur soie : nous avons opéré avec 1,5 g de colorant au lieu de 3 g; nous n'avons pas modifié les quantités des autres réactifs. Ceci ne peut modifier que la nuance.

impression sur nylon : nous avons opéré avec 0,5 g de colorant au lieu de 2,5 g, mais nous n'avons utilisé que la moitié des autres réactifs. Ceci diminue de moitié le volume de la couleur d'impression ce qui est sans importance, et modifie la nuance.

- colorant dérivé de la (p-aminophényl)-3 coumarine et de l'acide amino-2 naphthalène disulfonique-6,8 :

impression sur nylon : nous avons opéré sur 0,5 g de colorant en réduisant les quantités des autres réactifs de moitié.

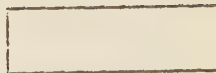
B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour plus de commodité, nous indiquerons les colorants en désignant l'amine et le copulant.

(p-aminophényl)-3 coumarine $\rightarrow$ Acide H $\leftarrow$ (p-aminophényl)-3 coumarine

Les différents essais ont été réalisés comme indiqué ci-dessus. Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture de la laine :



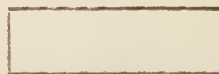
Ce colorant teint bien la laine, le bain de teinture étant totalement épuisé. Nous obtenons un tissu violet-rouge. L'unisson est bon. Les essais de solidités ont donné les résultats suivants :

solidité à la lumière	3
solidité au lavage :	
- dégradation de la nuance DN	2
- dégorgement sur coton DC	2
- dégorgement sur laine DL	4

Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le numéro 1.

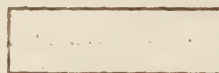
Les solidités de ce colorant sur laine sont donc modérées.

2) Teinture de la soie :



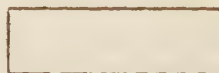
Nous obtenons une couleur analogue à celle obtenue sur laine.

3) Teinture du coton :



La nuance est nettement plus claire. Le tissu est mauve. Le bain de teinture n'est pas épuisé. Ce colorant teint donc moins bien le coton.

4) Teinture du nylon :



Nous obtenons la même teinte que sur laine ou sur soie. Ici également le bain de teinture est totalement épuisé.

solidité à la lumière (après 20 h.) : 1

solidité au lavage :

- dégradation nuance DN	4-5
- dégorgement sur nylon DNY	3
- dégorgement sur viscose DV	5

La solidité au lavage est donc très bonne, mais la solidité à la lumière est mauvaise.

Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 1.

5) Teinture de l'acétate de cellulose :

Le tissu teint est jaune-vert. Le bain de teinture n'est pas épuisé. Nous pouvons donc dire que le colorant monte mal sur la fibre.

6) Teinture du crylor :

Le tissu teint est gris. Le colorant monte mal sur le crylor; on peut dire qu'il tache le crylor.

7) Teinture du tergal :

Nous constatons que ce colorant réserve le tergal.

8) Impression sur soie :

Ce colorant donne, en impression sur la soie, la même coloration qu'en teinture. L'unisson est bon.

9) Impression sur nylon :

La couleur tire plus sur le brun-rouge qu'en teinture. L'unisson est bon.

Ce colorant teint donc bien la laine et la soie, mais les solidités sont un peu faibles, en général. Il donne de bons résultats en impression.

Amino-4 α -cyanostilbène $\rightarrow$ Acide H $\leftarrow$ Amino-4 α -cyanostilbène.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture de la laine :

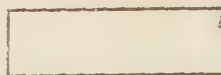
Nous obtenons une coloration violette plus foncée qu'avec le colorant précédent. Le bain de teinture est totalement épuisé.

solidité à la lumière :	4
solidité au lavage :	
- dégradation nuance DN	4
- dégorgement sur coton DC	1
- dégorgement sur laine DL	4

Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 2.

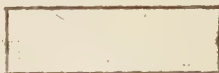
La solidité à la lumière est donc assez bonne; la solidité au lavage est bonne. Les solidités sont donc meilleures qu'avec le colorant précédent.

2) Teinture de la soie :



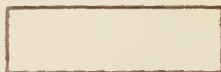
La couleur est la même que sur laine; l'unisson est bon. La nuance est plus foncée qu'avec le colorant précédent.

3) Teinture du coton :



Le bain de teinture n'est pas épuisé, ce qui explique la nuance plus claire que sur laine et sur soie. Néanmoins, nous pouvons constater que la nuance est nettement plus foncée qu'avec le colorant précédent.

4) Teinture du nylon :



Nous obtenons la même couleur que sur laine ou sur soie, mais la nuance est légèrement plus claire. Le bain de teinture n'est pas totalement épuisé. La nuance est, toutefois plus foncée que dans le cas du colorant précédent.

solidité à la lumière (après 20 h.) : 2

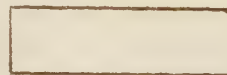
solidité au lavage :

- dégradation de la nuance DN	4-5
- dégorgement sur nylon DNY	4
- dégorgement sur viscose DV	5

La solidité à la lumière est très faible, mais meilleure que dans le cas du colorant précédent; la solidité au lavage est très bonne, légèrement meilleure qu'avec le colorant précédent.

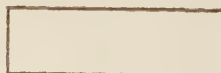
Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 2.

5) Teinture de l'acétate de cellulose :



Comme dans le cas du colorant précédent, nous obtenons un tissu jaune-vert, mais la nuance est plus claire.

6) Teinture du crylor :

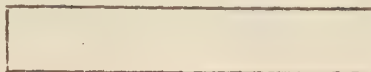


Nous obtenons le même résultat qu'avec le colorant précédent.

7) Teinture du tergal :

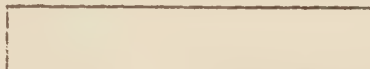
Ce colorant réserve totalement le tergal.

8) Impression sur soie :



Nous obtenons la même couleur qu'en teinture sur soie, mais la nuance est plus claire. L'unisson est bon.

9) Impression sur nylon :



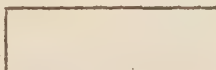
La couleur et la nuance sont les mêmes en impression qu'en teinture sur nylon.

Ce colorant teint donc bien la laine, la soie, le nylon et assez bien le coton. Les solidités sur laine sont assez bonnes. D'une façon générale, les nuances sont plus foncées et les solidités meilleures avec ce colorant qu'avec le précédent. Les couleurs sont les mêmes ou très voisines.

(p-aminophényl)-3 coumarine → Acide Neville Winter

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture de la laine :



Nous obtenons une coloration rouge vive; le bain de teinture est totalement épuisé. L'unisson est bon.

solidité à la lumière : 5-6

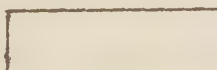
solidité au lavage :

- | | |
|-------------------------------|---|
| - dégradation de la nuance DN | 2 |
| - dégorgement sur coton DC | 2 |
| - dégorgement sur laine DL | 3 |

La solidité à la lumière est donc bonne, mais la solidité au lavage est assez faible.

Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 3.

2) Teinture de la soie :



Nous obtenons les mêmes résultats que sur laine.

3) Teinture du coton :

La nuance est nettement plus claire que sur laine ou sur soie; le bain de teinture n'est pas totalement épuisé.

4) Teinture du nylon :

Le bain de teinture est totalement épuisé, ce qui explique que nous obtenions la même nuance que sur laine ou sur soie.

solidité à la lumière (après 20 h.) : 1

solidité au lavage :

- dégradation nuance DN	4-5
- dégorgement sur nylon DNY	4
- dégorgement sur viscose DV	4

La solidité à la lumière est très faible, alors que la solidité au lavage est bonne.

Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 3.

5) Teinture de l'acétate de cellulose :

Nous obtenons une couleur rose-orangée claire.

6) Teinture du crylor :

Le tissu teint est rose clair. L'unisson est mauvais; ceci provient de ce que le colorant n'était pas entièrement dissous dans l'eau, si bien qu'il s'est déposé en plaques sur le tissu.

7) Teinture du tergal :

Ce colorant réserve le tergal.

8) Impression sur soie :

Nous obtenons la même couleur qu'en teinture, mais la nuance semble légèrement plus claire. L'unisson est bon.

9) Impression sur nylon :

La couleur tire plus vers le brun-rouge qu'en tein-

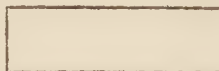
ture. La nuance est comparable. L'unisson est bon.

Ce colorant teint donc bien la laine, la soie et le nylon. Sur laine, la solidité à la lumière est bonne, mais la solidité au lavage est insuffisante. Ce colorant donne de bons résultats en impression.

Amino-4 α -cyanostilbène $\rightarrow$ Acide Neville Winter

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture de la laine :



Nous obtenons une couleur rouge de nuance légèrement plus foncée qu'avec le colorant précédent. Le bain de teinture est totalement épuisé. L'unisson est bon.

solidité à la lumière : 4-5

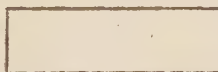
solidité au lavage :

- dégradation nuance DN	4-5
- dégorgement sur coton DC	2
- dégorgement sur laine DL	4

La solidité au lavage et la solidité à la lumière sont donc bonnes; dans l'ensemble, les solidités sont un peu meilleures qu'avec le colorant précédent.

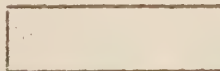
Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 4.

2) Teinture de la soie :



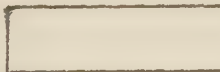
Nous obtenons les mêmes résultats que sur laine. La nuance est nettement plus foncée que dans le cas du colorant précédent.

3) Teinture du coton :



Le tissu teint est rose; la nuance est nettement plus claire que sur laine ou sur soie, mais elle est plus foncée que dans le cas du colorant précédent.

4) Teinture du nylon :



Nous obtenons la même couleur que sur laine ou sur soie, mais la nuance est un peu plus claire.

solidité à la lumière (après 20 h.) : 2-3

solidité au lavage :

- dégradation de la nuance DN	5
- dégorgement sur nylon DNY	4
- dégorgement sur viscose DV	4

La solidité à la lumière est faible, mais meilleure qu'avec le colorant précédent. La solidité au lavage est bonne et analogue à celle obtenue avec le colorant précédent.

Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 4.

5) Teinture de l'acétate de cellulose :

Nous obtenons une couleur rose pâle. La nuance est la même qu'avec le colorant précédent.

6) Teinture du crylor :

Nous obtenons les mêmes résultats qu'avec le colorant précédent : nuance claire et mauvais unisson dû à une solubilité insuffisante.

7) Teinture du tergal :

Ce colorant réserve le tergal.

8) Impression sur soie :

Nous obtenons les mêmes résultats qu'avec le colorant précédent.

9) Impression sur nylon :

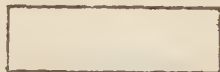
Nous obtenons une couleur brun-rouge. La nuance est plus foncée qu'avec le colorant précédent. L'unisson est bon.

Ce colorant teint donc bien la laine, la soie et le nylon. Les nuances sont plus foncées qu'avec le colorant précédent. Les solidités sur laine sont bonnes. Les solidités sur nylon sont moyennes, mais meilleures que dans le cas du colorant précédent. Ce colorant donne de bons résultats en impression.

(p-aminophényl)-3 coumarine → Acide amino-2 naphthalène
disulfonique-6,8.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture de la laine :



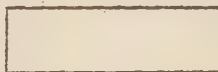
Nous obtenons une couleur rouge-orangée. La nuance est nettement plus claire que dans le cas des colorants précédents; le bain de teinture n'est pas épuisé.

solidité à la lumière :	2
solidité au lavage :	
- dégradation de la nuance DN	3
- dégorgement sur coton DC	4
- dégorgement sur laine DL	4

La solidité à la lumière est très faible; la solidité au lavage est assez bonne.

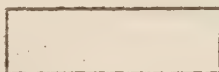
Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 5.

2) Teinture de la soie :



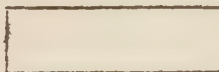
Nous obtenons une nuance nettement plus claire que sur laine, la couleur étant orangée.

3) Teinture du coton :



Ce colorant réserve presque totalement le coton. Ceci peut expliquer que dans les essais de lavage du tissu de laine teint avec ce colorant le dégorgement sur coton soit négligeable, alors que dans le cas des colorants précédents il était notable.

4) Teinture du nylon :



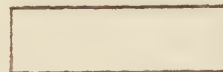
Nous obtenons une couleur jaune vive, mais la nuance est claire.

solidité à la lumière (après 20 h.) :	0
solidité au lavage :	
- dégradation de la nuance DN	5
- dégorgement sur nylon DNy	4
- dégorgement sur viscose DV	5

Nous avons coté zéro la solidité à la lumière, car il ne reste pas trace de colorant sur l'échantillon. Par contre, la solidité au lavage est très bonne.

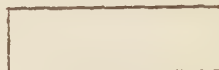
Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 5.

5) Teinture de l'acétate de cellulose :



Nous obtenons une couleur jaune de nuance très claire.

6) Teinture du crylor :

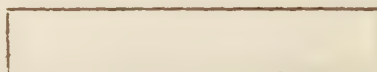


Nous obtenons une couleur orangée de nuance très claire. L'unisson est assez bon; ceci provient de ce que le colorant était presque entièrement dissous.

7) Teinture du tergal :

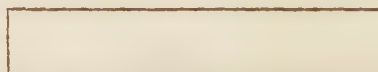
La réserve est un peu moins totale qu'avec les colorants précédents.

8) Impression sur soie :



La couleur est à peu près la même qu'en teinture (rouge orangée) mais la nuance est nettement plus foncée.

9) Impression sur nylon :



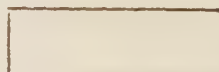
Rappelons que nous avons utilisé moins de colorant (0,5 g au lieu de 2,5 g) qu'avec les autres colorants. Nous obtenons une couleur jaune-bruné.

Ce colorant ne donne donc que des résultats médiocres les nuances étant trop claires et les solidités à la lumière très faibles.

Amino-4 α -cyanostilbène $\rightarrow$ Acide amino-2 naphthalène disulfonique-6,8.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture de la laine



Nous avons obtenu une couleur jaune-orangée. La

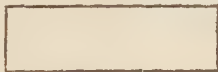
nuance est claire, analogue à celle obtenue dans le cas précédent. Le bain de teinture n'est pas épuisé.

solidité à la lumière :	1
solidité au lavage :	
- dégradation de la nuance DN	3-4
- dégorgement sur coton DC	4
- dégorgement sur laine DL	4-5

Les solidités sont comparables à celles obtenues avec le colorant précédent.

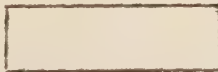
Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 6.

2) Teinture de la soie :



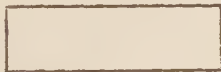
Nous obtenons une couleur jaune-orangée comparable à celle obtenue sur laine. La nuance est nettement plus foncée que dans le cas du colorant précédent.

3) Teinture du coton :



Alors que le colorant précédent réservait le coton, celui-ci donne une coloration jaune et de nuance légèrement plus claire que sur soie.

4) Teinture du nylon :



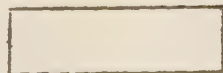
Nous obtenons une couleur jaune vive de nuance nettement plus foncée que dans le cas du colorant précédent.

solidité à la lumière (après 20 h.) :	0
solidité au lavage :	
- dégradation de la nuance DN	5
- dégorgement sur nylon DNY	4
- dégorgement sur viscose DV	5

Les résultats sont comparables à ceux obtenus avec le colorant précédent.

Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 6.

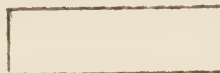
5) Teinture de l'acétate de cellulose :



Nous obtenons une couleur jaune de nuance claire

mais plus foncée qu'avec le colorant précédent.

6) Teinture du crylor :

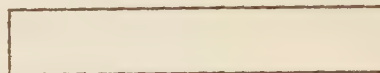


Nous obtenons une couleur jaune de nuance très claire

7) Teinture du tergal :

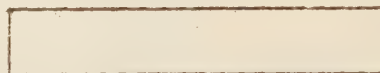
Ce colorant réserve assez bien le tergal.

8) Impression sur soie :



Nous obtenons une couleur jaune orangée de nuance plus foncée qu'en teinture. L'unisson est meilleur qu'avec le colorant précédent.

9) Impression sur nylon :



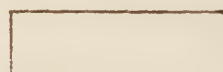
Nous obtenons les mêmes résultats que sur soie.

Ce colorant donne donc des résultats médiocres en teinture, mais meilleurs que le colorant précédent. En impression, les résultats sont bons.

(p-aminophényl)-3 coumarine → Acide amino-2 naphthalène sulfonique-5

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture de la laine :



Nous avons obtenu une couleur rouge analogue à celle obtenue avec le (p-aminophényl)-3 coumarine → Acide Neville Winter, mais la nuance est plus claire. Le bain de teinture était pratiquement épuisé.

solidité à la lumière : 3

solidité au lavage :

- dégradation de la nuance DN	2
- dégorgement sur coton DC	2
- dégorgement sur laine DL	3

Les solidités sont donc moyennes.

Les échantillons correspondant à ces essais de soli-

dités portent le n° 7.

2) Teinture de la soie :

Le tissu teint est rouge orangé; la nuance est moyenne.

3) Teinture du coton :

Nous obtenons une couleur rose de nuance claire.

4) Teinture du nylon :

Nous obtenons une couleur orangée de nuance plus claire que sur la soie.

solidité à la lumière (après 20 h.) : 1

solidité au lavage :

- dégradation de la nuance DN	5
- dégorgement sur nylon Dny	4
- dégorgement sur viscose DV	4-5

La solidité à la lumière est donc très faible; par contre, la solidité au lavage est très bonne.

Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 7.

5) Teinture de l'acétate de cellulose :

Nous obtenons une couleur orangée de nuance très claire; nous pouvons en conclure que le colorant tache l'acétate de cellulose.

6) Teinture du crylor :

Nous obtenons une couleur orangée de nuance claire. L'unisson est bon.

7) Teinture du tergal :

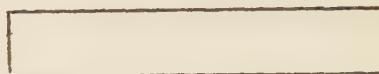
Le colorant réserve bien le tergal.

8) Impression sur soie :

En impression sur soie, ce colorant donne une couleur

rouge de nuance plus foncée qu'en teinture. L'unisson est bon.

9) Impression sur nylon :



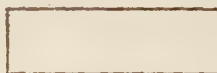
Ce colorant donne une couleur brun-rouge de nuance plus foncée en impression qu'en teinture sur nylon.

Ce colorant donne donc des résultats moyens en teinture, tant au point de vue nuances que solidités sur laine. Il donne de bons résultats en impression. Les résultats sont comparables à ceux obtenus avec le (p-aminophényl)-3 coumarine → Acide Neville Winter, mais la solidité à la lumière est moins bonne.

Amino-4 -cyanostilbène → Acide amino-1 naphthalène sulfonique-5

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture de la laine :



Ce colorant teint la laine en rouge de nuance nettement plus foncée que dans le cas du colorant précédent. Le bain de teinture est totalement épuisé.

solidité à la lumière :	4
solidité au lavage :	
- dégradation de la nuance DN	4
- dégorgement sur coton DC	2
- dégorgement sur laine DL	3

La solidité à la lumière est donc assez bonne; la solidité au lavage est bonne.

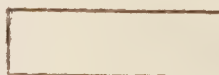
Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 8.

2) Teinture de la soie :



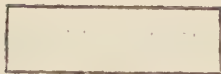
Nous obtenons une couleur rouge vive de nuance nettement plus foncée qu'avec le colorant précédent.

3) Teinture du coton :



Nous obtenons une couleur rose nettement plus foncée qu'avec le colorant précédent.

4) Teinture du nylon :



Alors que le colorant précédent teignait assez mal le nylon, celui-ci donne une couleur rouge de nuance analogue à celle obtenue sur soie.

solidité à la lumière (après 20 h.) : 2

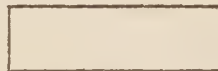
solidité au lavage :

- dégradation de la nuance DN	4-5
- dégorgement sur nylon DNY	2
- dégorgement sur viscose DV	3

Comme avec les autres colorants étudiés sur nylon, la solidité à la lumière est très faible; par contre, la solidité au lavage est très bonne.

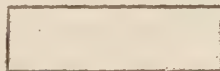
Les échantillons correspondant à ces essais de solidités portent le n° 8.

5) Teinture de l'acétate de cellulose :



Nous obtenons une couleur rouge, de nuance plus foncée qu'avec le colorant précédent.

6) Teinture du crylor :

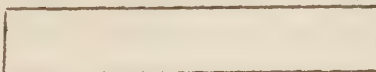


Nous obtenons une couleur rose de nuance analogue à celle obtenue avec le colorant précédent. L'unisson est bon.

7) Teinture du tergal :

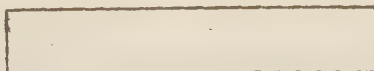
Ce colorant réserve bien le tergal.

8) Impression sur soie :



La nuance plus claire qu'en teinture que nous avons obtenue provient de ce que nous avons utilisé la moitié de la quantité de colorant que celle que nous avons utilisée pour la préparation des autres couleurs d'impression. D'autre part, l'unisson n'est pas bon; ceci provient vraisemblablement de ce que la couleur d'impression n'était pas très homogène.

9) Impression sur nylon :



Ici également, la quantité de colorant utilisée a été plus faible que dans le cas des autres colorants. Néanmoins,

nous obtenons une couleur rouge-brune de nuance moyenne. L'unisson est bon.

Ce colorant teint donc bien la laine, la soie et le nylon. Les nuances sont plus foncées qu'avec le colorant précédent. Les solidités sur laine sont assez bonnes. En impression, les résultats sont bons sur nylon.

Remarque

Les essais de solidité à la lumière sur nylon ont été faits en exposant les échantillons à la lumière pendant 20 h au lieu de 160 heures. Etant donné que l'échelle étalon a été exposée à la même lumière pendant le même temps, il s'ensuit que la cote que nous avons attribuée à chaque colorant monté sur nylon n'en est pas affectée. Seule, la précision est moins bonne, étant donné que la détermination de la cote ne peut pas être basée sur une comparaison de dégradés.

C - CONCLUSIONS

Nous pouvons conclure de ces essais :

1) Qu'à l'exception des colorants obtenus à partir de l'acide amino-2 naphthalène disulfonique-6,8, les colorants que nous avons préparés teignent bien la laine, la soie et le nylon. Les bains de teinture sont alors totalement ou presque totalement épuisés. Les nuances sont assez foncées.

2) que les nuances sont toujours plus foncées dans le cas des colorants stilbéniques que dans le cas des colorants dérivés de la coumarine.

3) que les solidités à la lumière des colorants montés sur nylon sont toujours très faibles. Ceci est dû à ce que le groupement azoïque n'est pas protégé.

4) que les solidités à la lumière des 6 colorants qui teignent bien la laine, ceux-ci étant montés sur laine sont assez bonnes, voire bonnes dans le cas des 2 colorants dérivés de l'acide Neville Winter.

5) que les solidités au lavage des colorants montés sur nylon sont bonnes.

6) que les solidités au lavage des colorants montés sur laine dépendent de l'amine de départ. Si le colorant est stilbénique, la solidité au lavage est bonne, alors qu'elle est faible dans le cas des colorants dérivés de la coumarine.

7) que tous ces colorants réservent le tergal.

Nous voyons donc que les colorants de la série stilbénique donnent toujours des résultats meilleurs que ceux dérivés de la coumarine.

Compte-tenu de tous les critères étudiés (nuance, solidité à la lumière, solidité au lavage), nous voyons que 3 colorants donnent de bons résultats. Ce sont :

- 1' amino-4 α -cyanostilbène $\rightarrow$ Acide H $\leftarrow$ Amino-4 α -cyanostilbène.
- 1' amino-4 α -cyanostilbène $\rightarrow$ Acide Neville-Winter.
- 1' amino-4 α -cyanostilbène $\rightarrow$ Acide amino-1 naphthalène sulfonique-5.

II - ESSAIS DE TEINTURE DES COLORANTS PLASTOSOLUBLES

Nous avons fait des essais de teinture des colorants plastosolubles sur les tissus suivants :

- 1) nylon,
- 2) acétate de cellulose,
- 3) crylor,
- 4) tergal.

Dans le cas de la teinture sur tergal, nous avons essayé différentes méthodes.

A - MODES OPERATOIRES

1) Teinture du nylon

Réactifs

colorant	0,1 g
dispergine CB en solution aqueuse à 50 %	0,2 g
eau	0,2 ml
sunaptol P à 10 %	4 ml
eau	200 ml
tissu de nylon	5 g

La dispergine CB est un produit de condensation dérivé du naphthalène sulfonate de sodium. C'est un dispersant de pouvoir extrêmement élevé.

Le colorant, additionné de dispergine CB et de 0,2 ml d'eau, est finement broyé afin d'obtenir une pâte homogène. Celle-ci est alors ajoutée à 200 ml d'eau contenant 4 ml d'une solution aqueuse à 10 % de sunaptol P. Le nylon est ensuite immergé dans ce bain de teinture et l'ensemble est porté à 100°C. On maintient l'ébullition pendant 1 heure puis on rince 10 mn à l'eau courante et on sèche.

2) Teinture de l'acétate de cellulose

Réactifs

colorant	0,1 g
dispergine CB à 50 %	0,2 g
eau	0,2 ml
sunaptol P à 10 %	4 ml
eau	200 ml
tissu d'acétate de cellulose	5 g

Nous opérons comme pour la teinture du nylon, mais à 75°C au lieu de 100°C, car l'acétate de cellulose n'est pas stable au-delà de 80°C.

3) Teinture du crylor

Réactifs

Colorant	0,1 g
acide acétique à 10 %	2 ml
unisol T	3 gouttes
eau	200 ml
tissu de crylor	5 g

Faute de pouvoir réaliser une solution, nous dispersons le colorant dans le bain. L'ensemble est maintenu à 100°C pendant une heure, puis on laisse refroidir lentement, on rince pendant 10 mn à l'eau courante et on sèche.

4) Teinture du tergal

Nous avons essayé plusieurs méthodes de teinture du tergal :

a) Méthode T₁

Réactifs

colorant	0,1 g
dispergine CB à 50 %	0,2 g
eau	0,2 ml
Sunaptol P à 10 %	4 ml
eau	200 ml
tissu de tergal	4 g

Le colorant est finement broyé avec la dispergine CB et 0,2 ml d'eau, puis on ajoute le sunaptol P, 200 ml d'eau et le tissu de tergal. On teint une heure à 100°C. Le tissu est rincé 10 mn à l'eau courante et séché.

b) Méthode T₂

Nous préparons le même bain de teinture et nous teignons 1 heure à 100°C. Après teinture, le tissu est séché à l'étuve sans être rincé. Quand le tissu est parfaitement sec on le place pendant une minute dans une étuve à 200°C afin de réaliser une thermofixation.

c) Méthode T₃

Nous opérons comme dans la méthode T₂. Après thermofixation, le tissu est lavé pendant 5 mn dans 200 ml d'une solution à 2 g/l de sunaptol P maintenue à 80° C. Après ce traitement, on rince 10 mn à l'eau courante et on sèche. Ce lavage doit favoriser l'unisson.

d) Teinture par foulardage

Réactifs

colorant	2 g
dispergine CB à 50 %	4 ml
eau	4 ml
sunaptol P à 10 %	10 ml
unisol RH à 10 %	5 ml
eau	75 ml
essence de térébenthine	3 gouttes

L'unisol RH est de la carboxyméthylcellulose. C'est un épaississant et un agent d'unisson. L'essence de térébenthine sert d'antimousse.

Le colorant est broyé avec la dispergine CB et 4 ml d'eau, puis on mélange avec le reste des réactifs. La solution est disposée dans une cuve placée à l'avant d'un système de 2 rouleaux presque au contact l'un de l'autre et tournant en sens inverse. Le tissu passe rapidement dans le bain de teinture puis entre les 2 rouleaux qui expriment l'excès de solution.

Le tissu peut alors soit être rincé et séché, soit séché et thermofixé pendant 2 mn à 200°C.

e) Teinture du tergal en présence de véhiculeur

Le véhiculeur le plus utilisé est le solvant ter (orthodichlorobenzène). Il augmente l'affinité du tergal pour le colorant.

Réactifs

tissu de tergal	2,5 g
solvant ter	0,4 ml
eau	100 ml
colorant	0,05 g
dispergine CB à 50 %	0,1 g
eau	0,1 ml
sunaptol	2 ml

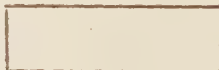
Le solvant ter est mis en émulsion dans quelques ml d'eau tiède; cette émulsion est ajoutée à 100 ml d'eau dans laquelle on a disposé le tissu de tergal. L'ensemble est porté en 10 mn à 60°C. D'autre part, le reste des réactifs est broyé afin de former une pâte homogène. On l'ajoute au bain de teinture précédent et on porte la température à 100°C en 30 mn. L'ébullition est maintenue pendant une heure, puis on rince le tissu 10 mn à l'eau courante et on sèche.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

(p-aminophényl)-3 coumarine → β -naphтол.

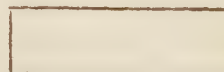
Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture du nylon :



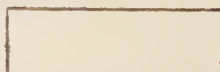
Nous obtenons une couleur rose-rouge de nuance assez claire. L'unisson est bon.

2) Teinture de l'acétate de cellulose :



Nous obtenons une couleur rose-orangée de nuance plus claire que sur nylon. L'unisson est bon.

3) Teinture du crylor :

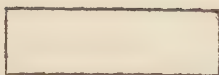


Le tissu teint est rose de nuance très pâle. Le colorant monte donc très mal sur le crylor. De plus, l'unisson n'est pas très bon, ce qui est dû à l'insolubilité du colorant.

dans le bain.

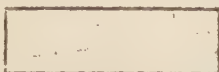
4) Teinture du tergal :

a) Méthode T₁ :



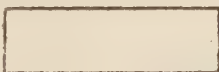
Nous obtenons une coloration rose de nuance claire.
L'unisson est bon.

b) Méthode T₂ :



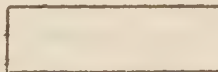
Nous obtenons une coloration rose de nuance plus foncée que dans le cas précédent, mais l'unisson est moins bon. Ceci provient certainement de ce qu'au cours de la teinture le colorant ne s'est pas fixé uniformément sur le tissu; l'excès de colorant se serait alors fixé sur le tissu au cours de la thermofixation, alors qu'il aurait été éliminé par rinçage dans le cas précédent.

c) Méthode T₃ :

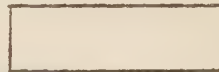


Le lavage n'a pas modifié la couleur et la nuance de façon sensible.

d) Méthode par foulardage :



A



B

Nous avons fait un essai sans thermofixation (A) et un essai avec thermofixation (B). Le premier donne un tissu rose de nuance très claire; l'unisson est bon. La thermofixation a pour effet de donner une nuance nettement plus foncée, mais ceci au détriment de l'unisson.

e) Teinture en présence de solvant ter :



Le tissu teint est rose, mais la nuance est nettement plus foncée que celle obtenue par la méthode T₁. Par contre, l'unisson est médiocre.

Ce colorant donne donc des résultats médiocres sur tergal. Il serait peut-être possible d'obtenir un meilleur unisson par broyage plus poussé du colorant, mais ceci ne présente aucun intérêt car l'affinité de ce colorant pour le tergal est insuffisante. Ceci est dû à ce que la molécule est trop grosse. Les résultats sont plus intéressants sur nylon, mais la nuance est un peu claire.

Amino-4 α -cyanostilbène $\rightarrow$ β -naphtol

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture du nylon :

Le tissu teint est rose de nuance claire comparable à celle obtenue avec le colorant précédent.

2) Teinture de l'acétate de cellulose :

Le tissu teint est rose, d'une nuance très claire. L'unisson est bon.

3) Teinture du crylor :

Le colorant tache le crylor.

4) Teinture du tergal

a) Méthode T₁

Le tissu teint est rose de nuance très claire analogue à celle obtenue avec le colorant précédent. L'unisson est bon.

b) Méthode T₂

La thermofixation a eu pour effet de donner une nuance plus foncée, mais au détriment de l'unisson.

c) Méthode T₃

Le lavage au sunaptol P a eu pour effet d'annuler les conséquences de la thermofixation. La nuance et la couleur sont les mêmes que celles obtenues sans thermofixation

d) Teinture en présence de solvant ter

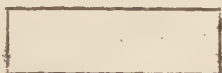
La nuance est plus foncée que celles obtenues par les autres méthodes. Elle reste toutefois assez claire. Par contre, l'unisson est très mauvais. Ceci peut provenir de ce que le broyage n'était pas assez fin, mais aussi de ce

que la molécule est trop grosse. De toutes façons, la nuance est trop claire pour que ce colorant puisse présenter un intérêt pour la teinture du tergal.

(p-aminophényl)-3 coumarine $\rightarrow$ Résorcine $\leftarrow$ (p-aminophényl)-3 coumarine.

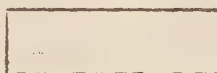
Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture du nylon :



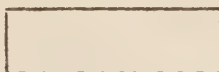
Le tissu teint est jaune d'une nuance assez claire. L'unisson est bon.

2) Teinture de l'acétate de cellulose :



Nous obtenons une couleur jaune de nuance plus claire que sur nylon. L'unisson est bon.

3) Teinture du crylor :



Ce colorant teint légèrement le crylor en jaune de nuance très claire. L'unisson est mauvais; ceci est dû à l'insolubilité du colorant dans le bain.

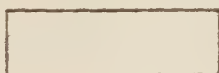
4) Teinture du tergal

a) Méthode T₁



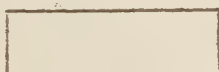
Le tissu teint est jaune de nuance claire. L'unisson est bon.

b) Méthode T₂



Comme dans les autres cas, la nuance est devenue plus foncée au détriment de l'unisson.

c) Méthode T₃



Le lavage au sunaptol P n'a modifié ni la nuance, ni la couleur. Le tissu présente le même aspect que celui obtenu par la méthode précédente. La solidité de ce colorant sur tergal semble donc meilleure que celle des autres colorants; il ne présente pourtant pas d'intérêt car la nuance est trop claire.

d) Teinture en présence de solvant ter

La nuance est légèrement plus foncée que dans les méthodes précédentes mais l'unisson est très mauvais.

Amino-4 α -cyanostilbène $\rightarrow$ Résorcine $\leftarrow$ Amino-4 α -cyanos-
tilbène.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Teinture du nylon :

Ce colorant teint le nylon en jaune orangé d'une nuance légèrement plus foncée que celle obtenue avec le colorant précédent. L'unisson est bon.

2) Teinture de l'acétate de cellulose :

Nous obtenons une couleur jaune analogue à celle obtenue avec le colorant précédent. L'unisson est bon.

3) Teinture du crylor :

Nous obtenons le même résultat qu'avec le colorant précédent.

4) Teinture du tergal :

a) Méthode T₁

Le tissu teint est jaune d'une nuance très claire. L'unisson est bon; mais un peu moins bon que dans le cas des autres colorants.

b) Méthode T₂

La thermofixation rend la nuance plus foncée, mais au détriment de l'unisson.

c) Méthode T₃

Le lavage au sunaptol ne modifie ni la nuance, ni l'unisson.

d) Teinture en présence de solvant ter

Nous obtenons les mêmes résultats qu'avec le colorant précédent.

Amino-4 α -cyanostilbène $\rightarrow$ N-diméthylaniline

Au cours des essais de teinture à 100°C, nous avons constaté que ce colorant se décomposait, ce qui occasionnait des taches sur le tissu. Ceci était particulièrement net lors de la teinture du tergal ou du crylor. Nous avons donc abandonné les essais de teinture sur ces 2 tissus.

1) Teinture du nylon :

Ce colorant teint le nylon en jaune orangé de nuance claire. Le tissu est légèrement taché par suite de la décomposition du colorant.

2) Teinture de l'acétate de cellulose :

Le tissu teint est jaune orangé; il est nettement moins taché que le tissu de nylon; ceci provient de ce que l'on opère à 75°C au lieu de 100°C dans le cas du nylon.

C - CONCLUSIONS

Nous pouvons constater en premier lieu que les nuances sont assez claires, surtout comparées aux nuances que nous avons obtenues avec les colorants solubles. D'ailleurs, dans aucun de nos essais le bain de teinture n'était épuisé.

D'autre part, l'unisson n'est bon que dans le cas de la teinture du nylon et de la teinture de l'acétate de cellulose.

Ces colorants ne donnent donc que des résultats moyens sur nylon et sur acétate. Ils ne présentent aucun intérêt dans la teinture du tergal, ce qui était prévisible car les molécules de ces colorants sont grosses.

SIXIEME PARTIE

ETUDE DES SPECTRES VISIBLES ET ULTRA-VIOLETS



CHAPITRE 1

PARTIE THEORIQUE

Considérons une solution d'un composé organique dans un solvant approprié et éclairons cette solution par une lumière monochromatique; 2 cas peuvent se produire :

1) la lumière est entièrement transmise; dans ce cas, le composé est transparent pour la lumière donnée;

2) la lumière n'est pas transmise intégralement. Dans ce cas, le composé aura absorbé une partie de la lumière, et aura donc reçu une certaine quantité d'énergie, qui est donnée par la relation :

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Cette énergie aura fait passer la molécule du composé d'un état stable à un état plus énergétique, donc moins stable.

Si la lumière avait une intensité initiale I_0 , la lumière transmise aura une intensité I variable. Ces 2 valeurs, qui en pratique sont purement relatives, permettent de déterminer la densité optique D de la solution pour une longueur d'onde λ donnée :

$$D = \log \frac{I_0}{I}$$

La densité optique est une caractéristique de la solution. La relation de LAMBERT-BEER permet de relier cette caractéristique à une propriété du composé dissous qui est le coefficient d'extinction molaire :

$$D = \epsilon \cdot c \cdot d$$

ϵ coefficient d'extinction molaire

c concentration de la solution en mole/litre

d épaisseur en cm. de solution traversée par la lumière.

Si on étudie la courbe $I = f(\lambda)$, I_0 restant constant, on constate des pics correspondant à des valeurs maximums de ϵ . Ces pics correspondant à des intensités transmises I minimums donnent les valeurs de la longueur d'onde pour lesquelles l'énergie absorbée a été suffisante pour faire passer la molécule d'un état 1 à un état 2 d'énergies internes différentes.

Outre la position des bandes d'absorption maximum, il est intéressant de déterminer la densité optique qui est fonction de la probabilité avec laquelle peuvent se produire les passages d'un état à l'autre. Donc, plus la densité optique est grande, c'est-à-dire, plus le coefficient d'extinction molaire est grand, plus la probabilité de passage d'un état à l'autre sera grande.

Etant donné que le passage d'un état 1 à un état 2 est dû à un déplacement électronique, nous voyons que des composés pour lesquels divers états mésomères sont possibles auront des valeurs du coefficient d'extinction molaire élevées.

Le solvant utilisé pour la solution doit être transparent dans le domaine d'étude. La cuve contenant la solution est en quartz. La source lumineuse doit fournir une lumière d'intensité constante; ce sera une lampe à tungstène dans le domaine 1000-350 m μ et une lampe à hydrogène dans le domaine 360-200 m μ . Le monochromateur est un prisme en quartz.

Pour pouvoir comparer les intensités d'absorption, le coefficient d'extinction molaire ne suffit pas (179). Il faut tenir compte de la surface de la bande d'absorption entière correspondant à la longueur d'onde maximum. On utilise souvent la force d'oscillation f déterminée par la relation :

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu'} d\nu' = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_m \{ \Delta \nu' 1/2 \}$$

ν_1 et ν_2 étant les valeurs des nombres d'onde exprimées en cm $^{-1}$ des extrémités de la bande;

$\{ \Delta \nu' 1/2 \}$ est la largeur de la moitié de la bande.

Compte-tenu des sauts électroniques possibles, l'ordre de grandeur de la force d'oscillation est de 1 (179).

Ce coefficient donne donc une bonne représentation de l'absorption de la lumière par un composé donné au voisinage d'une longueur d'onde donnée puisqu'il tient compte de toutes les longueurs d'onde absorbée ayant une énergie voisine de celle correspondant à une intensité d'absorption maximum. Or, ce coefficient dépend, comme nous l'avons vu, des possibilités de mésomérie du composé considéré.

CHAPITRE 2

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons établi les spectres visibles et ultra-violet de quelques-uns des composés que nous avons préparés dans la 2ème partie. Nous avons étendu ces spectres au domaine 550-230 m μ .

La connaissance de I_0 et de la courbe $I = f(\lambda)$ nous a permis de déterminer les valeurs de ϵ correspondant aux maximums d'absorption à l'aide de la relation de LAMBERT-BEER.

Le solvant utilisé était l'alcool absolu. Nous avons déterminé en premier lieu la "ligne de base", c'est-à-dire le spectre d'absorption de l'alcool pur. L'intensité transmise variait alors de 97 à 100 %. Au cours de l'étude des spectres des solutions, la cellule de référence était remplie d'alcool absolu. L'épaisseur des cellules est de 1 cm, les concentrations des solutions étaient de quelques milligrammes de composé par litre de solution.

Les tableaux 1 à 3 donnent pour chaque composé :

- le nom du composé affecté d'un numéro d'ordre,
- la concentration c de la solution exprimée en mole/litre,
- les longueurs d'onde des bandes observées,
- les valeurs de I et de I_0 pour chaque bande,
- la densité optique,
- le coefficient d'extinction molaire correspondant à chaque bande.

Le tableau 4 donne pour chaque composé :

- la longueur d'onde maximum λ_m correspondant à la 1ère bande observée dans le sens des longueurs d'onde décroissantes,
- la longueur d'onde λ_0 correspondant au bord de cette bande. Nous avons pris pour λ_0 la valeur de la longueur d'onde pour laquelle l'intensité transmise I commence à décroître assez fortement et pour laquelle I est légèrement inférieur à I_0 .
- les nombres d'onde correspondant à λ_m et λ_0 soit ν'_m et ν'_0 .
- la valeur de $(\Delta \nu'_{1/2}) = \nu'_m - \nu'_0$
- la valeur du coefficient d'extinction molaire
- la valeur du coefficient d'oscillation f .

N°	Composés	Concentration mole/l	λ <i>m μ</i>	I ₀	I	D	ε
1	Nitro-4 α -cyanos- tilbène	6,553 $\times 10^{-5}$	305 261 254,5 248,5 243	100 100 100 99,5 99,5	18 7 6,5 10 16	0,745 1,155 1,187 0,998 0,794	11.400 17.600 18.100 15.200 12.100
2	Hydroxy-4' α -cyanos- tilbène	4,158 $\times 10^{-5}$	325 250,5 244,5 240 225	97,5 100 100 100 99,5	16,8 90,3 56 46 19,5	0,764 0,044 0,252 0,337 0,708	18.400 1.060 6.060 8.100 17.000
3	Nitro-4 hydroxy-4' α -cyanostilbène	4,281 $\times 10^{-5}$	370 293 267 264 257 251 246,5 241 225	97 98,5 100 100 100 100 100 100 100	23 29 52,2 66 68 63 63 71,7 41,5	0,625 0,531 0,282 0,180 0,167 0,201 0,201 0,144 0,382	14.600 12.400 6.590 4.200 3.900 4.690 4.690 3.360 8.920
4	Nitro-3' hydroxy-4' α -cyanostilbène	3,455 $\times 10^{-5}$	318 267 264 246 241 225,5	100 99,5 99,5 99 99,5 98,5	18,5 67 90 86 80 41	0,733 0,172 0,043 0,061 0,095 0,381	21.200 4.980 1.240 1.770 2.750 11.000
5	Hydroxy-4' dinitro- 3',4 α -cyanostil- bène	3,727 $\times 10^{-5}$	341 268 260,5 254 248,5 242,5	98 100 100 100 100 100	17,2 19,3 11,5 10,2 14,5 20,8	0,756 0,714 0,939 0,991 0,839 0,682	20.300 19.200 25.200 26.600 22.500 18.300
6	HYdroxy-4' dinitro- 3',5' α -cyanostil- bène	3,888 $\times 10^{-5}$	365 267 264 257,5 251 246 241 226	99 100 100 100 100 100 100 100	14 68 83 76 56 46 46,5 45,5	0,850 0,167 0,081 0,119 0,252 0,337 0,333 0,342	21.900 4.300 2.080 3.060 6.480 8.670 8.560 8.800

Tableau 1

Composés	c mole/l	λ m μ	I ₀	I	D	ϵ
Hydroxy-4' trinitro-3',5',4 α -cyanostilbène	3,003 x10 ⁻⁵	410	99	20	0,695	23.100
		330	99	39,5	0,399	13.300
		277,5	100	55	0,255	8.500
		267	100	71,2	0,148	4.930
		264	100	89,5	0,048	1.600
		257	100	93,7	0,028	930
		251,5	99,5	82	0,084	2.800
		246,5	99,5	75,2	0,122	4.070
		241,5	99,5	82	0,084	2.800
		237	99,5	95,5	0,018	600
Diméthylamino-4' α -cyanostilbène	2,739 x10 ⁻⁵	380	99	19	0,717	26.200
Diméthylamino-4' nitro-4 α -cyanostilbène	2,216 x10 ⁻⁵	445	98,5	25	0,596	26.900
		268	99,5	33,5	0,473	21.400
		260,5	99,5	22,6	0,644	29.100
		254,5	99,5	19	0,719	32.400
		248,5	99,5	21,2	0,671	30.300
		243	99,5	23	0,636	28.700
Nitro-3' diméthylamino-4' α -cyanostilbène	2,421 x10 ⁻⁵	375	98,5	16,2	0,784	32.400
		268,5	100	36	0,444	18.300
		260,5	100	20,5	0,688	28.400
		254	100	13,5	0,870	35.900
		248	100	13,5	0,870	35.900
		242,5	100	14,5	0,839	34.700
Diméthylamino-4'di-nitro-3',4 α -cyanostilbène	2,069 x10 ⁻⁵	407	98,5	26	0,578	27.900
		268,5	100	30,6	0,514	24.800
		260,5	100	18	0,745	35.900
		254	100	13,8	0,860	41.600
		248	100	15,2	0,818	39.500
		242,5	100	17	0,770	37.200
Diphényl-2,5 penta-diène-2,4 nitrile	6,226 x10 ⁻⁵	335	98,5	2	1,692	27.200
		268	99,5	37	0,430	6.910
		260	99	24,8	0,601	9.650
		254	99	12,4	0,902	14.500
		248	99	11,2	0,946	15.200
		243	98,5	9,8	1,002	16.100
(p-nitrophényl)-2 phényl-5 pentadiène-2,4 nitrile	3,221 x10 ⁻⁵	364	100	7,2	1,143	35.500
		268	100	18	0,745	23.100
		260	100	13	0,886	27.500
		254	100	10,5	0,979	31.100
		248	100	11	0,959	29.800
		242	100	11	0,959	29.800

Tableau 2

N°	Composés	c mole/l	λ m μ	I ₀	I	D	ϵ
14	Phényl-2 (p-diméthyl-aminophényl)-5 pentadiène-2,4 nitrile	2,843 $\times 10^{-5}$	423 268 260,5 254 248 242,5	98,5 100 100 100 100 100	15,5 28 18,2 14,5 17 19,5	0,803 0,553 0,740 0,839 0,770 0,710	28.200 19.500 26.000 29.500 27.100 25.000
15	(p-nitrophényl)-2 (p-diméthylamino-phényl)-5 penta-diène-2,4 nitrile	2,129 $\times 10^{-5}$	484 268,5 260,5 254 248,5 242,5	98,5 100 100 100 100 100	10,5 30,5 20 17,2 20 22	0,972 0,516 0,698 0,764 0,698 0,658	45.700 24.200 32.800 35.900 32.800 30.900
16	Phényl-2 (p-hydroxyphényl)-5 pentadiène-2,4 nitrile	2,628 $\times 10^{-5}$	377 242,5	98,5 100	14,8 60	0,823 0,222	31.300 8.450
17	(p-nitrophényl)-2 (p-hydroxyphényl)-5 pentadiène-2,4 nitrile	2,976 $\times 10^{-5}$	405 268,5 260,5 254 248 242,5	98,5 100 100 100 100 100	12,2 40,2 28,4 24 27 32,8	0,907 0,396 0,547 0,620 0,569 0,484	30.500 13.300 18.400 20.800 19.100 16.300

Tableau 3

N°	λ_m	λ_0	ν'_m cm ⁻¹	ν'_0 cm ⁻¹	$\Delta \nu'_{1/2}$ cm ⁻¹	ϵ_{max}	f
1	305	410	32.800	24.400	8.400	11.400	0,414
2	325	410	30.800	24.400	6.400	18.400	0,519
3	370	485	27.000	20.600	6.400	14.600	0,404
4	318	500	31.400	20.000	11.400	21.200	1,045
5	341	525	29.300	19.050	10.250	20.300	0,90
6	365	540	27.400	18.500	8.900	21.900	0,843
7	410	525	24.400	19.050	5.350	23.100	0,534
8	380	455	26.300	22.000	4.300	26.200	0,487
9	445	550	22.500	18.200	4.300	26.900	0,500
10	375	510	26.700	19.600	7.100	32.400	0,992
11	407	510	24.600	19.600	5.000	27.900	0,602
12	335	405	29.900	24.700	5.200	27.200	0,611
13	364	450	27.500	22.200	5.300	35.500	0,814
14	423	530	23.600	18.900	4.700	26.200	0,532
15	484	625	20.700	16.000	4.700	45.700	0,928
16	377	455	26.500	22.000	4.500	31.300	0,608
17	405	510	24.700	19.600	5.100	30.500	0,672

Tableau 4

INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous voyons que l'introduction d'un groupement tel que OH, NO₂, (CH₃)₂N sur un noyau benzénique modifie la longueur d'onde λ_m observée ainsi que la valeur du coefficient d'oscillation f.

Nous désignerons par la suite par $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{17}$ les longueurs d'onde maximums indiquées dans le tableau 4 pour les composés 1, 2, ..., 17 et par $f_1, f_2, \dots, f_{17}$ les valeurs correspondantes du coefficient d'oscillation.

1) INFLUENCE DE L'INTRODUCTION D'UN ENCHAINEMENT -CH=CH- ENTRE LES DEUX NOYAUX BENZENIQUES

L'introduction du groupement -CH=CH- entre les 2 noyaux benzéniques nous fait passer des composés stilbéniques aux composés pentadiéniques.

Avec les conventions précédentes, nous pouvons écrire :

$$\lambda_{13} - \lambda_1 = 364 - 305 = 59 \text{ m}\mu$$

$$\lambda_{14} - \lambda_8 = 423 - 380 = 43 \text{ m}\mu$$

$$\lambda_{15} - \lambda_9 = 484 - 445 = 39 \text{ m}\mu$$

$$\lambda_{16} - \lambda_2 = 377 - 325 = 52 \text{ m}\mu$$

$$\lambda_{17} - \lambda_3 = 405 - 370 = 35 \text{ m}\mu$$

$$f_{13} - f_1 = 0,814 - 0,414 = 0,400$$

$$f_{14} - f_8 = 0,532 - 0,487 = 0,045$$

$$f_{15} - f_9 = 0,928 - 0,500 = 0,428$$

$$f_{16} - f_2 = 0,608 - 0,519 = 0,089$$

$$f_{17} - f_3 = 0,672 - 0,404 = 0,268$$

Nous voyons donc :

a) que λ augmente par l'introduction d'un enchaînement -CH=CH- et cela d'autant plus que les noyaux benzéniques sont moins substitués.

b) si le noyau benzénique voisin du groupement nitrile (composés 8-14, 2-16) n'est pas substitué f croît légèrement. Ceci est peut-être dû à ce que le groupement nitrile a un

caractère - M peu marqué, ce qui fait que l'introduction des électrons π apportés par l'enchaînement - CH=CH- modifie peu la mésomérie de la molécule.

c) si le noyau benzénique voisin du groupement nitrile est substitué par un groupement nitré, la valeur de f croît fortement. Ceci est certainement dû à ce que le groupement nitré a un effet -M marqué; l'enchaînement -CH=CH- propage donc mieux le déplacement des électrons le long de la chaîne hydrocarbonée. Ceci augmente fortement la mésomérie.

2) INFLUENCE DE L'INTRODUCTION D'UN GROUPEMENT-OH PHENOLIQUE

Avec les mêmes conventions que précédemment, nous avons :

$$\lambda_3 - \lambda_1 = 370 - 305 = 65 \text{ m}\mu$$

$$\lambda_{16} - \lambda_{12} = 377 - 335 = 42 \text{ m}\mu$$

$$\lambda_{17} - \lambda_{13} = 405 - 364 = 41 \text{ m}\mu$$

$$f_3 - f_1 = 0,404 - 0,414 = 0,010$$

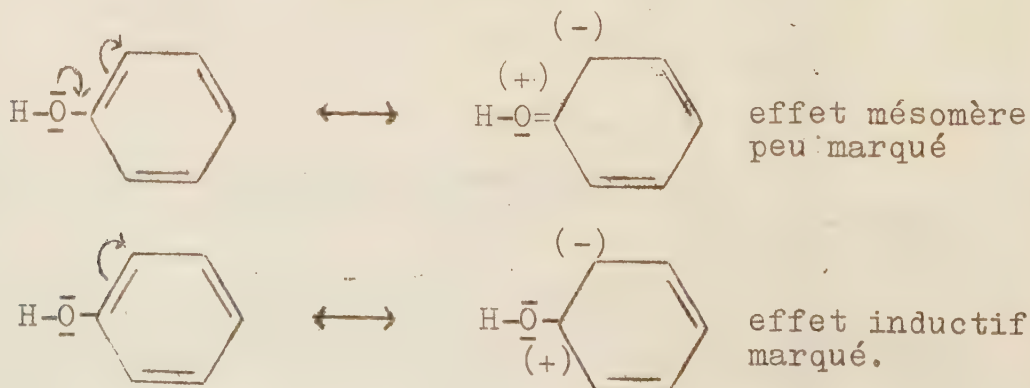
$$f_{16} - f_{12} = 0,608 - 0,611 = - 0,003$$

$$f_{17} - f_{13} = 0,672 - 0,814 = - 0,142$$

Nous voyons donc :

a) que l'introduction d'une fonction phénol accroît fortement la longueur d'onde maximum. Ceci peut être dû aux caractères + I et + M du groupement OH.

b) que l'introduction d'une fonction phénol diminue légèrement le coefficient d'oscillation. Ceci peut être dû au fait que le caractère + M de ce substituant est assez faible, alors que le caractère + I est assez marqué. Ceci aurait pour effet de diminuer la mésomérie en localisant les électrons en ortho de la fonction phénol.



3) INFLUENCE DE L'INTRODUCTION D'UN GROUPEMENT N-DIMETHYLAMINO

Avec les mêmes conventions que précédemment nous avons :

$$\lambda_9 - \lambda_1 = 445 - 305 = 140 \text{ m } \mu$$

$$\lambda_{14} - \lambda_{12} = 423 - 335 = 88 \text{ m } \mu$$

$$\lambda_{15} - \lambda_{13} = 484 - 364 = 120 \text{ m } \mu$$

$$f_9 - f_1 = 0,500 - 0,414 = + 0,086$$

$$f_{14} - f_{12} = 0,532 - 0,611 = - 0,079$$

$$f_{15} - f_{13} = 0,928 - 0,814 = + 0,114$$

Nous voyons donc :

a) que l'introduction du groupement N-diméthylamino accroît très fortement la longueur d'onde, surtout si l'autre noyau benzénique porte un groupement nitré.

b) que, si le noyau benzénique proche du groupement nitrile n'est pas substitué (composés 14-12), le coefficient d'oscillation diminue. Nous attribuons cette diminution de la mésomérie au fait que la longueur de la chaîne empêche la propagation de l'effet mésomère dû au groupement N-diméthylamino.

c) que, si le noyau benzénique proche du groupement nitrile est substitué par un groupement nitré, la mésomérie est plus forte, ce que nous pouvons attribuer au fait que les 2 groupement substituants se trouvant l'un à un bout, l'autre à l'autre bout de la chaîne et que leurs effets mésomères étant opposés, ceux-ci s'additionnent.

4) INTRODUCTION D'UN GROUPEMENT NITRE SUR LE NOYAU PROCHE DU GROUPEMENT NITRILE

Nous avons les résultats :

$$\lambda_3 - \lambda_2 = 370 - 325 = 45 \text{ m } \mu$$

$$\lambda_5 - \lambda_4 = 341 - 318 = 23 \text{ m } \mu$$

$$\lambda_7 - \lambda_6 = 410 - 365 = 45 \text{ m } \mu$$

$$\lambda_9 - \lambda_8 = 445 - 380 = 65 \text{ m } \mu$$

$$\lambda_{11} - \lambda_{10} = 407 - 375 = 32 \text{ m } \mu$$

$$\lambda_{13} - \lambda_{12} = 364 - 335 = 29 \text{ m } \mu$$

$$\lambda_{15} - \lambda_{14} = 484 - 423 = 61 \text{ m } \mu$$

$$\lambda_{17} - \lambda_{16} = 405 - 377 = 28 \text{ m } \mu$$

$$\begin{aligned} f_3 - f_2 &= 0,404 - 0,519 = - 0,115 \\ f_5 - f_4 &= 0,900 - 1,045 = - 0,145 \\ f_7 - f_6 &= 0,534 - 0,843 = - 0,309 \\ f_9 - f_8 &= 0,500 - 0,487 = + 0,013 \\ f_{11} - f_{10} &= 0,602 - 0,992 = - 0,390 \\ f_{13} - f_{12} &= 0,814 - 0,611 = + 0,203 \\ f_{15} - f_{14} &= 0,928 - 0,532 = + 0,394 \\ f_{17} - f_{16} &= 0,672 - 0,608 = + 0,064 \end{aligned}$$

Nous voyons donc :

a) que dans tous les cas, la longueur d'onde croît assez fortement.

b) que, si l'ensemble des substituants de l'autre noyau benzénique a un effet + M marqué (composés 9-8, 15-14) ou une chaîne hydrocarbonée assez longue entre les 2 noyaux benzéniques (composés 13-12, 17-16) l'introduction d'un groupement nitré sur le noyau benzénique proche du groupement nitrile accroît la valeur du coefficient d'oscillation. Ceci serait dû à ce que la mésomérie est accrue par la présence du groupement nitré dont l'effet - M est marqué.

c) que, si l'ensemble des substituants du noyau éloigné du groupement nitrile comporte des groupements nitrés ou une fonction phénol à effet - I (composé 2) le coefficient d'oscillation diminue. Ceci est dû à ce que les effets des groupements nitrés se trouvant sur les 2 noyaux s'opposent; cet effet est d'autant plus marqué qu'il y a plus de groupements nitrés sur le noyau portant la fonction phénol.

5) INFLUENCE DE L'INTRODUCTION D'UN GROUPEMENT NITRE EN ORTHO D'UN AUTRE SUBSTITUANT

Nous avons les résultats :

$$\begin{aligned} \lambda_4 - \lambda_2 &= 318 - 325 = - 7 \text{ m } \mu \\ \lambda_5 - \lambda_3 &= 341 - 370 = - 29 \text{ m } \mu \\ \lambda_6 - \lambda_4 &= 365 - 318 = + 47 \text{ m } \mu \\ \lambda_7 - \lambda_5 &= 410 - 341 = + 69 \text{ m } \mu \\ \lambda_{10} - \lambda_8 &= 375 - 380 = - 5 \text{ m } \mu \\ \lambda_{11} - \lambda_9 &= 407 - 445 = - 38 \text{ m } \mu \end{aligned}$$

$$f_4 - f_2 = 1,045 - 0,519 = + 0,526$$

$$f_5 - f_3 = 0,900 - 0,404 = + 0,496$$

$$f_6 - f_4 = 0,843 - 1,045 = - 0,202$$

$$f_7 - f_5 = 0,534 - 0,900 = - 0,366$$

$$f_{10} - f_8 = 0,992 - 0,487 = + 0,505$$

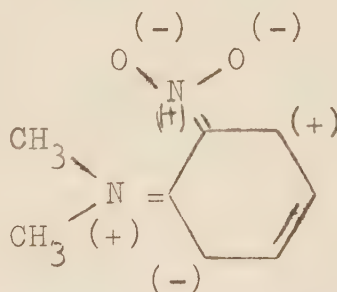
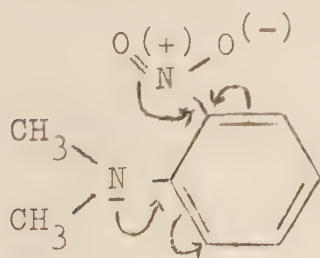
$$f_{11} - f_9 = 0,602 - 0,500 = + 0,102$$

Nous voyons donc :

a) que l'introduction d'un premier groupement nitré en ortho d'un groupement phénolique ou N-diméthylamino diminue la longueur d'onde; cet effet est plus marqué si le 2ème noyau est également substitué par un groupement nitré.

b) que l'introduction d'un 2ème groupement nitré en ortho d'une fonction phénol fait croître fortement la longueur d'onde, si bien que l'effet global de l'introduction de 2 groupements nitrés est de faire croître la longueur d'onde.

c) que l'introduction d'un groupement nitré en ortho d'un autre substituant accroît fortement le coefficient d'oscillation. Ceci peut être dû à ce que le groupement nitré réduit l'effet inductif de l'autre substituant, et accroît la mésomérie, en favorisant une forte mésomérie entre ces 2 substituants :



Toutefois, cette mésomérie est fortement localisée sur le premier noyau, ce qui explique que f augmente moins si le 2ème noyau porte déjà un groupement nitré.

d) que, si on introduit un 2ème groupement nitré en ortho de la fonction phénol, la mésomérie est diminuée par empêchement stérique, ce qui explique que le coefficient d'oscillation diminue.

CONCLUSIONS GENERALES

Les aldéhydes aromatiques se condensent bien avec le nitrile paranitrophénylacétique et moins bien avec le cyanure de benzyle. Les rendements obtenus au cours de la condensation de ces mêmes aldéhydes avec l'hexène-3 dinitrile sont généralement faibles.

La réduction de ces dérivés nous a permis de préparer des amines primaires, mais la réduction des dérivés nitrés phénoliques se fait mal dans certains cas.

Deux de ces amines nous ont permis de préparer des colorants stables. Nous avons ainsi pu obtenir des colorants monoazoïques et des colorants disazoïques. Toutefois, nous avons vu que l'amino-4 diméthylamino-4' α -cyanostilbène se décompose au cours de la diazotation.

Ces colorants peuvent être subdivisés en 2 groupes. Les colorants plastosolubles ne présentent guère d'intérêt. Par contre, les colorants solubles teignent bien la laine et la soie. Ils ont une bonne solidité à la lumière et au lavage, en particulier trois d'entre eux.

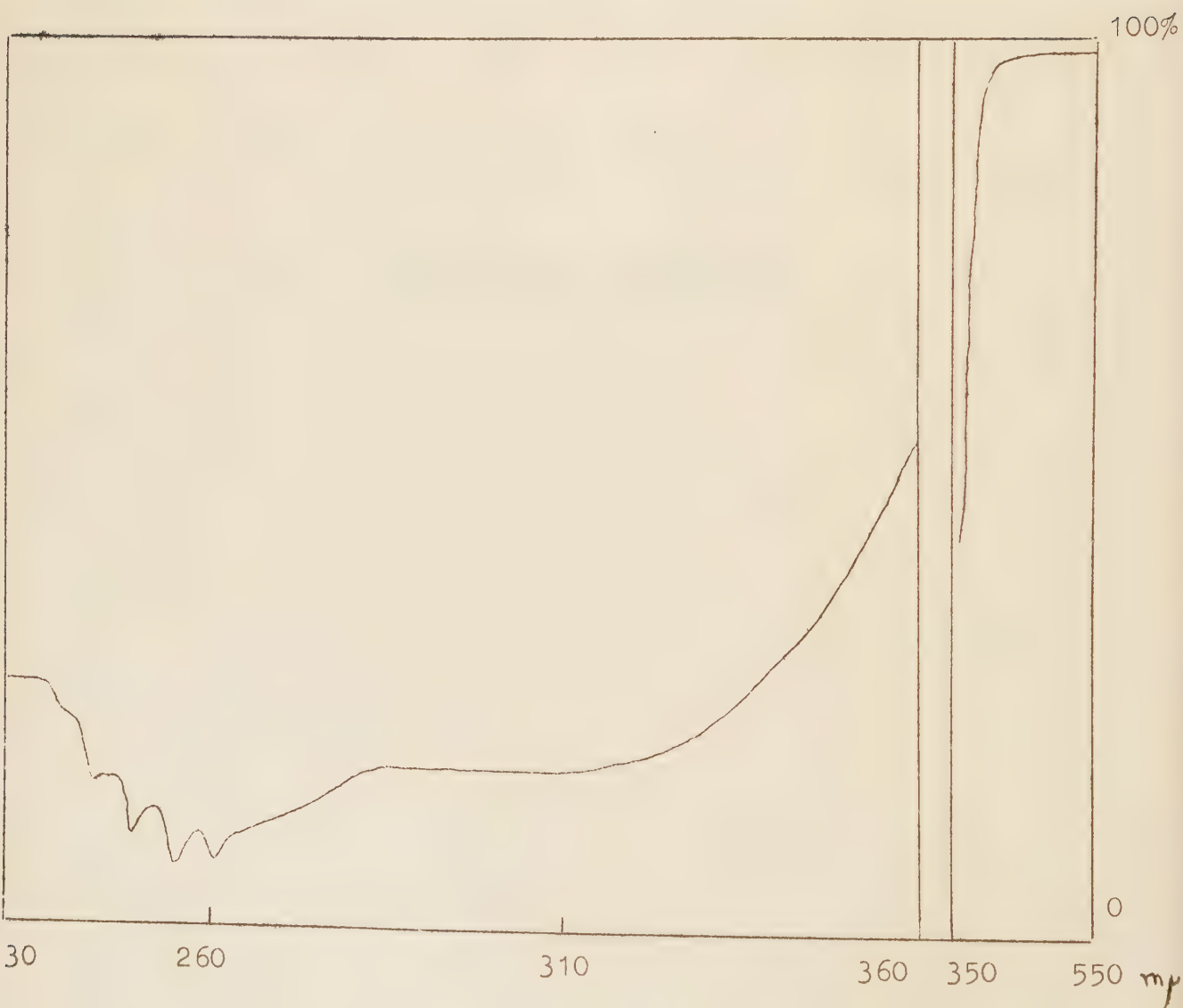
Enfin, l'étude des spectres visibles et ultra-violetts nous a permis de faire un rapprochement entre la mésomérie et le coefficient d'oscillation.

SPECTRES ULTRA-VIOLETS

Spectre U.V. n° 1 :

Nitro-4 α -cyanostilbène.

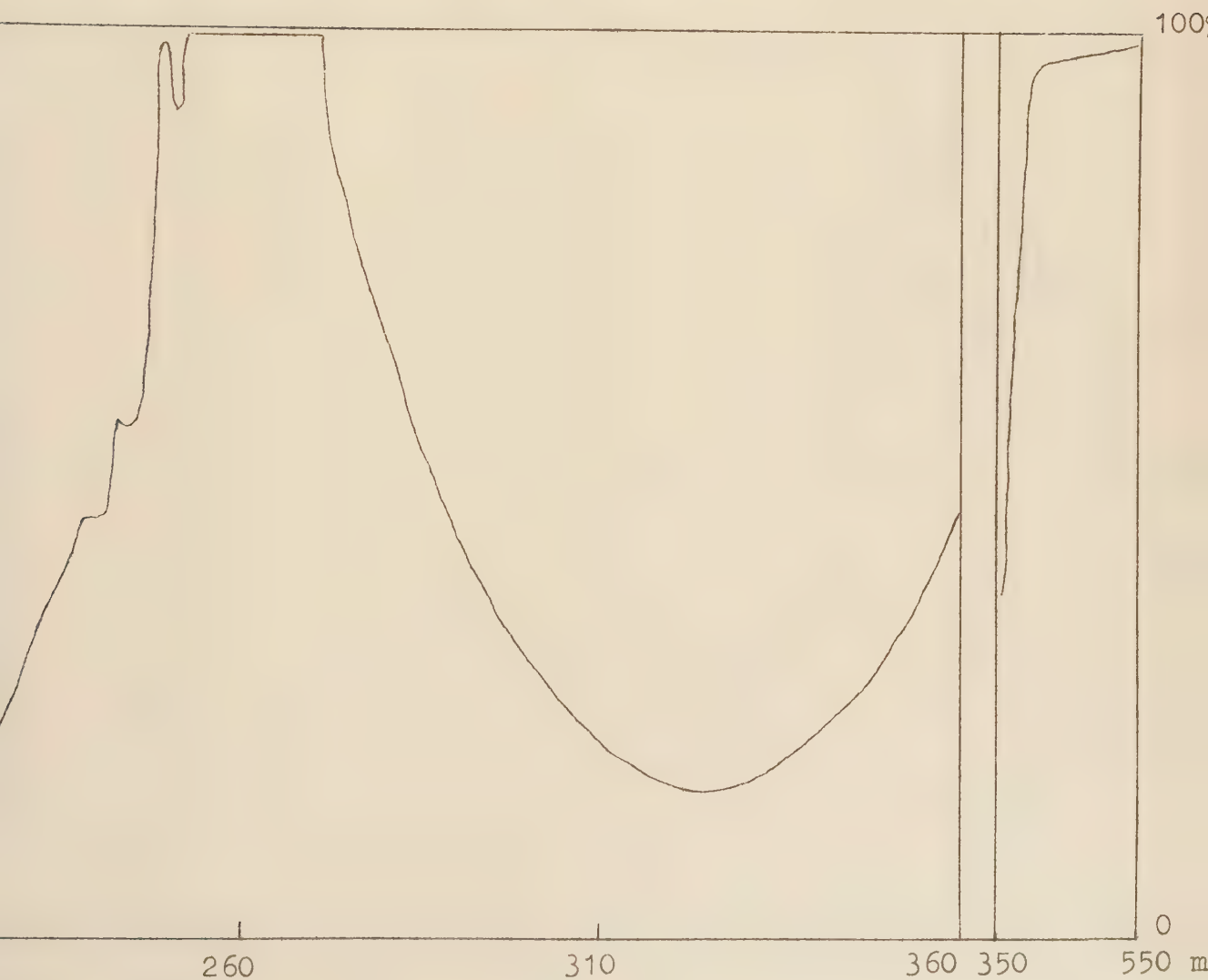
concentration : $6,553 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 2 :

Hydroxy-4' α -cyanostilbène.

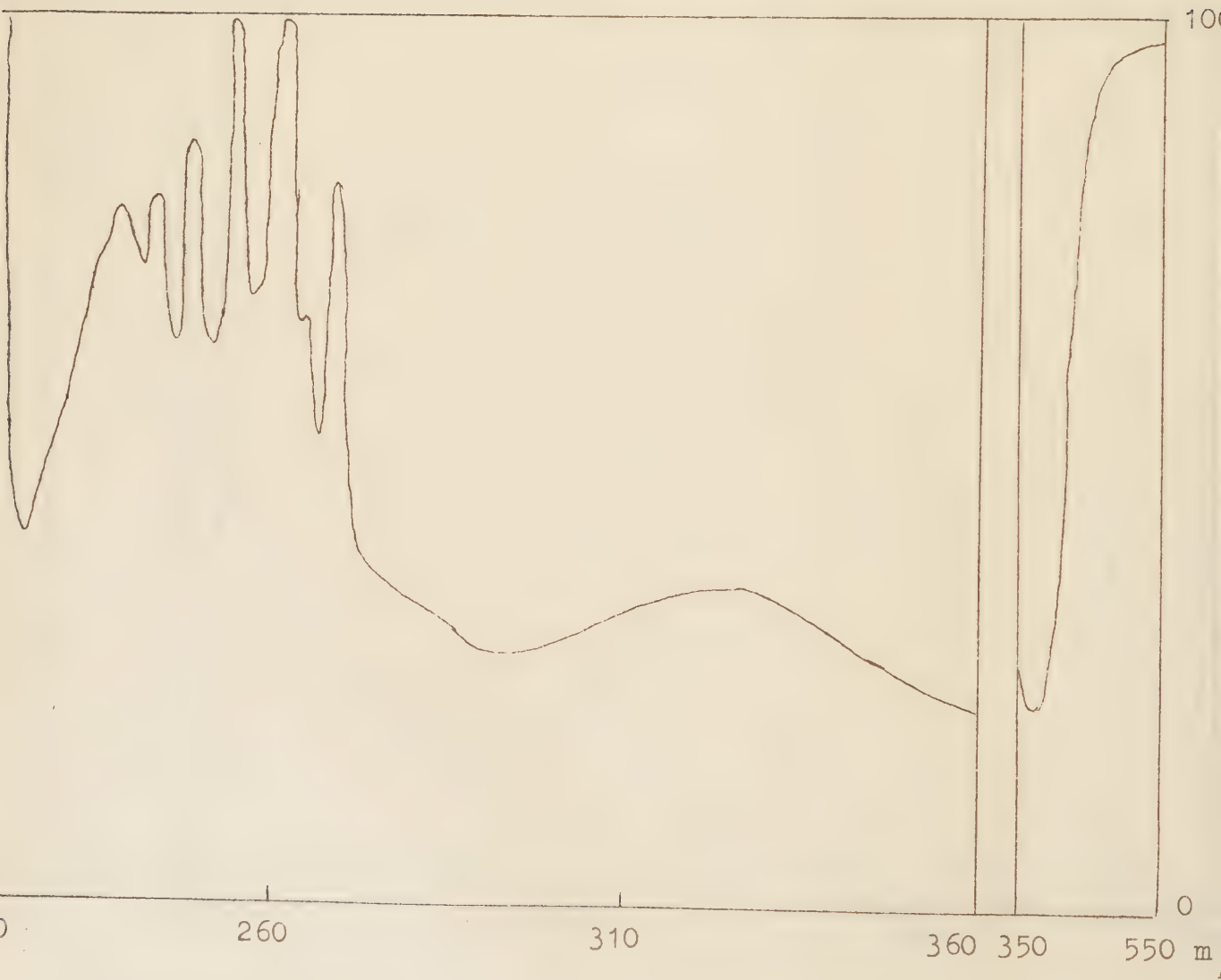
concentration : $4,158 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 3 :

Nitro-4 hydroxy-4' α -cyanostilbène.

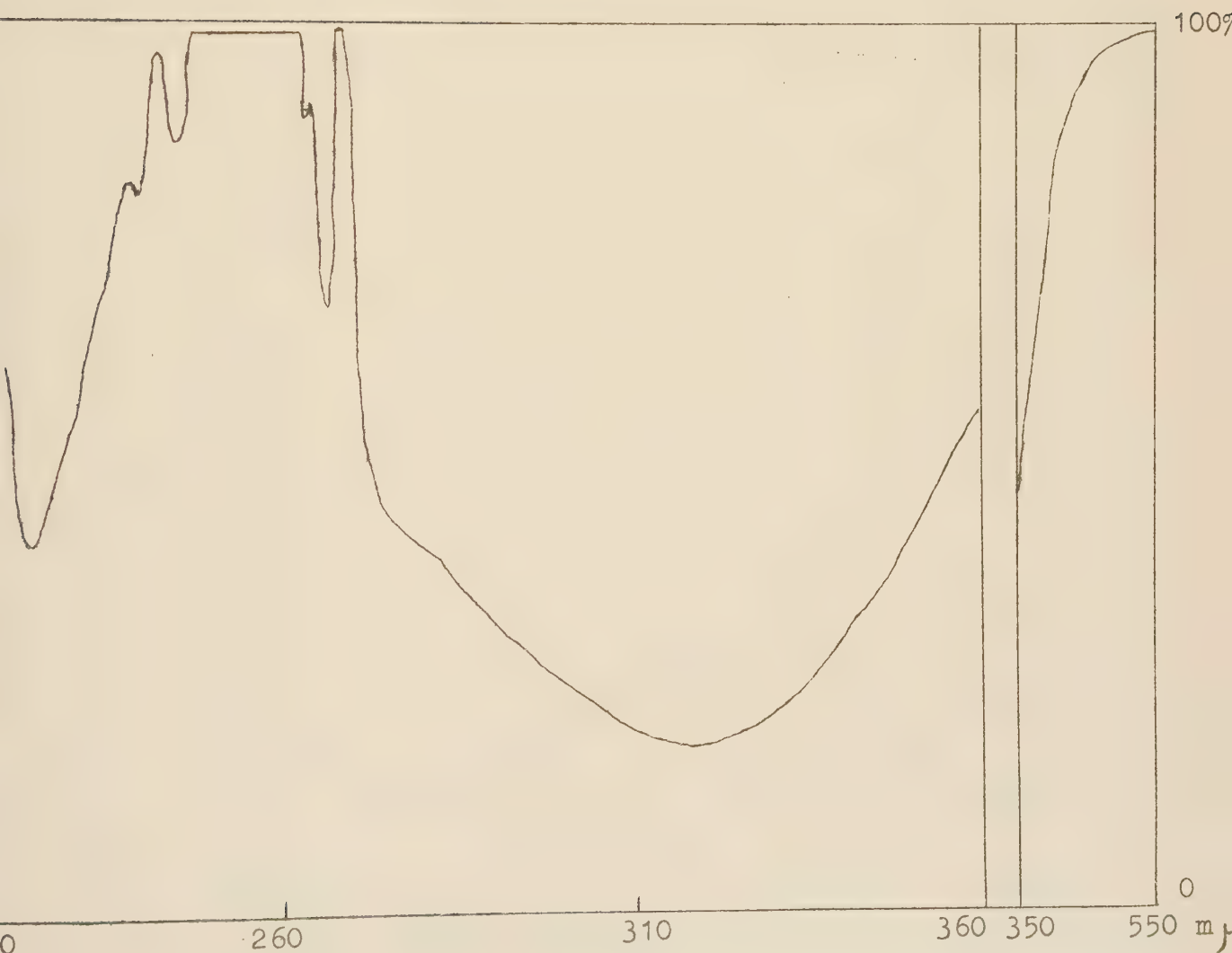
concentration : $4,281 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 4 :

Nitro-3' hydroxy-4' α -cyanostilbène

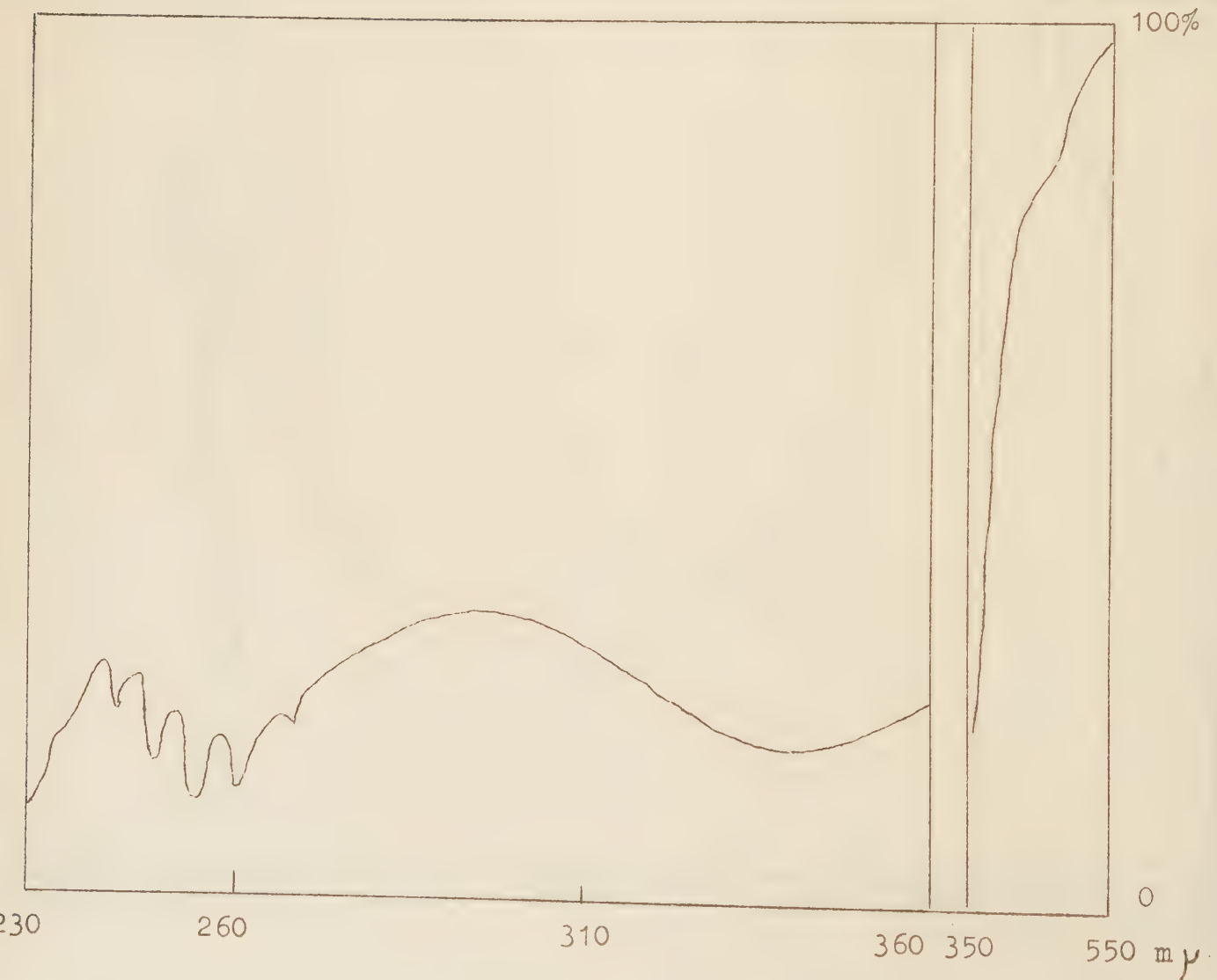
concentration : $3,455 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 5 :

Hydroxy-4' dinitro-3',4 α -cyanostilbène.

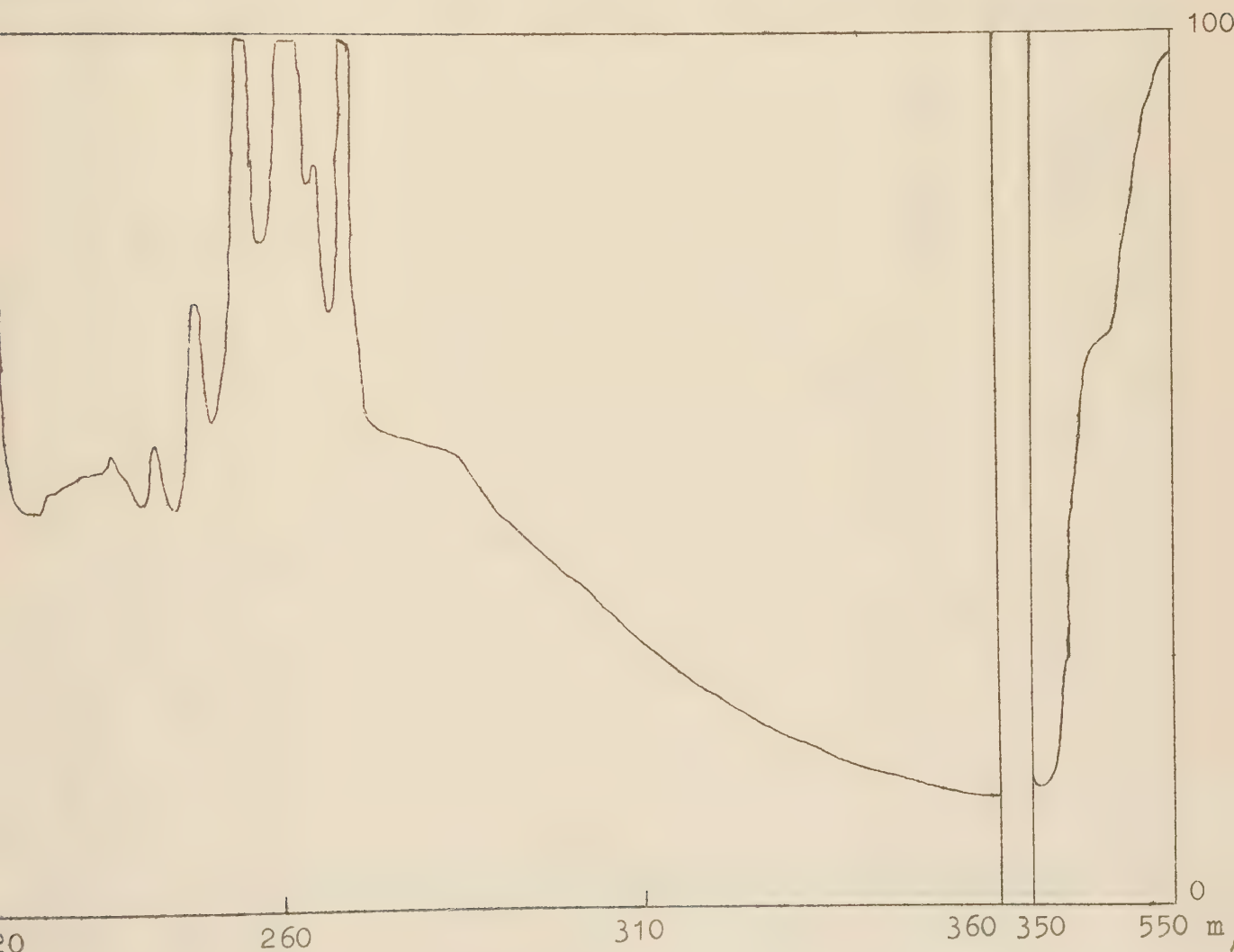
concentration : $3,727 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 6 :

Hydroxy-4' dinitro-3',5' α -cyanostilbène.

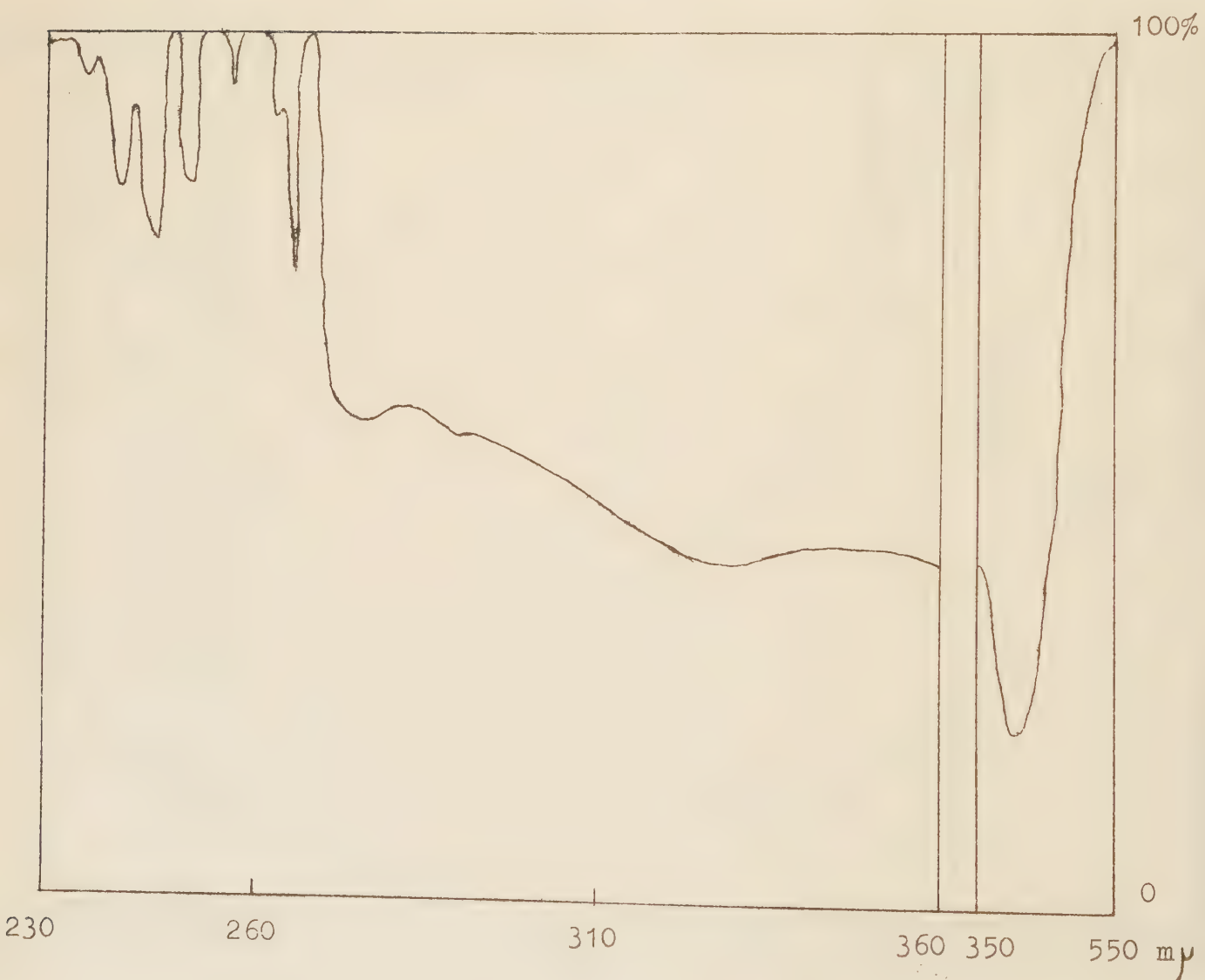
concentration : $3,888 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 7 :

Hydroxy-4' trinitro-3',5',4 α -cyanostilbène.

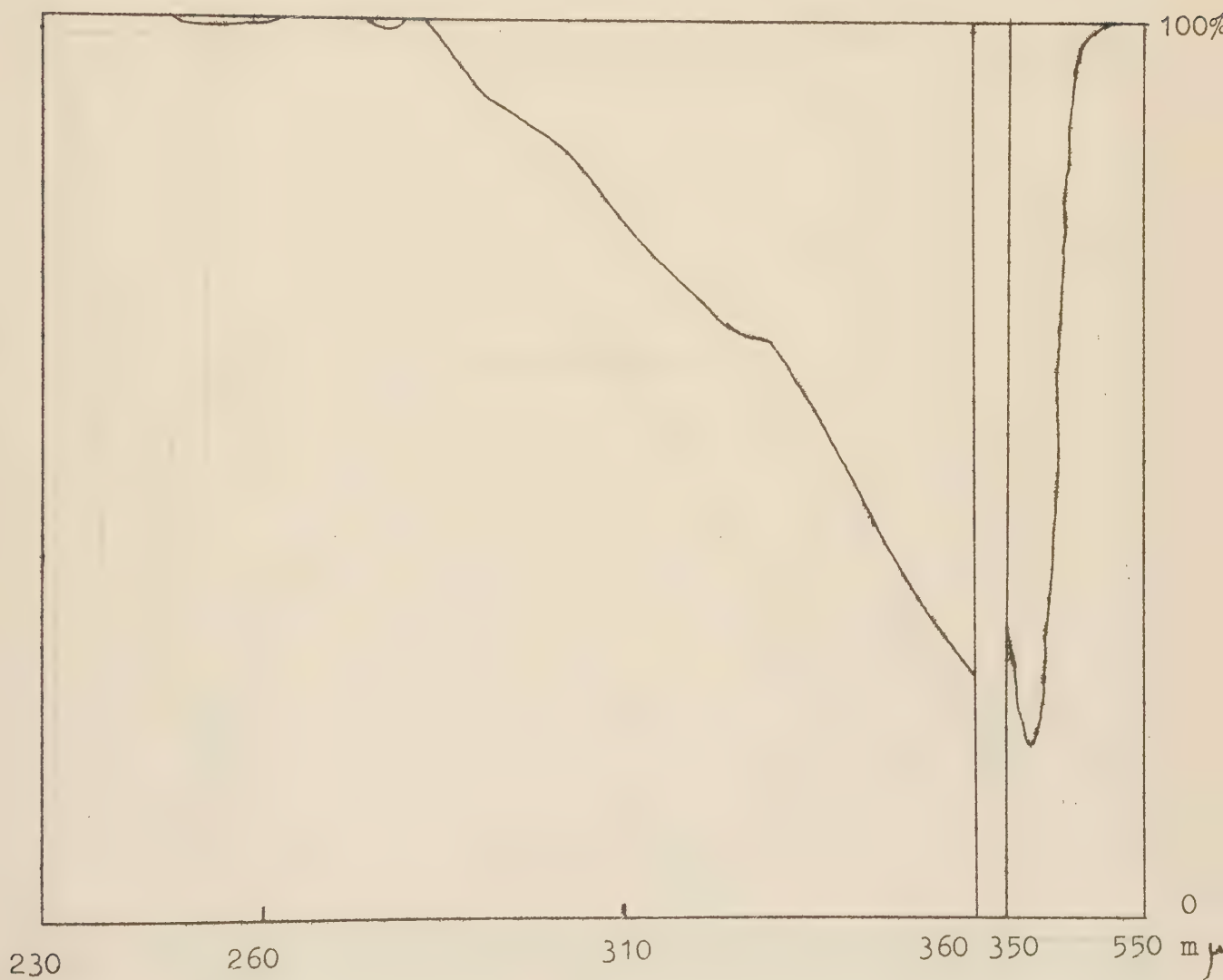
concentration : $3,003 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 8 :

Diméthylamino-4' α -cyanostilbène.

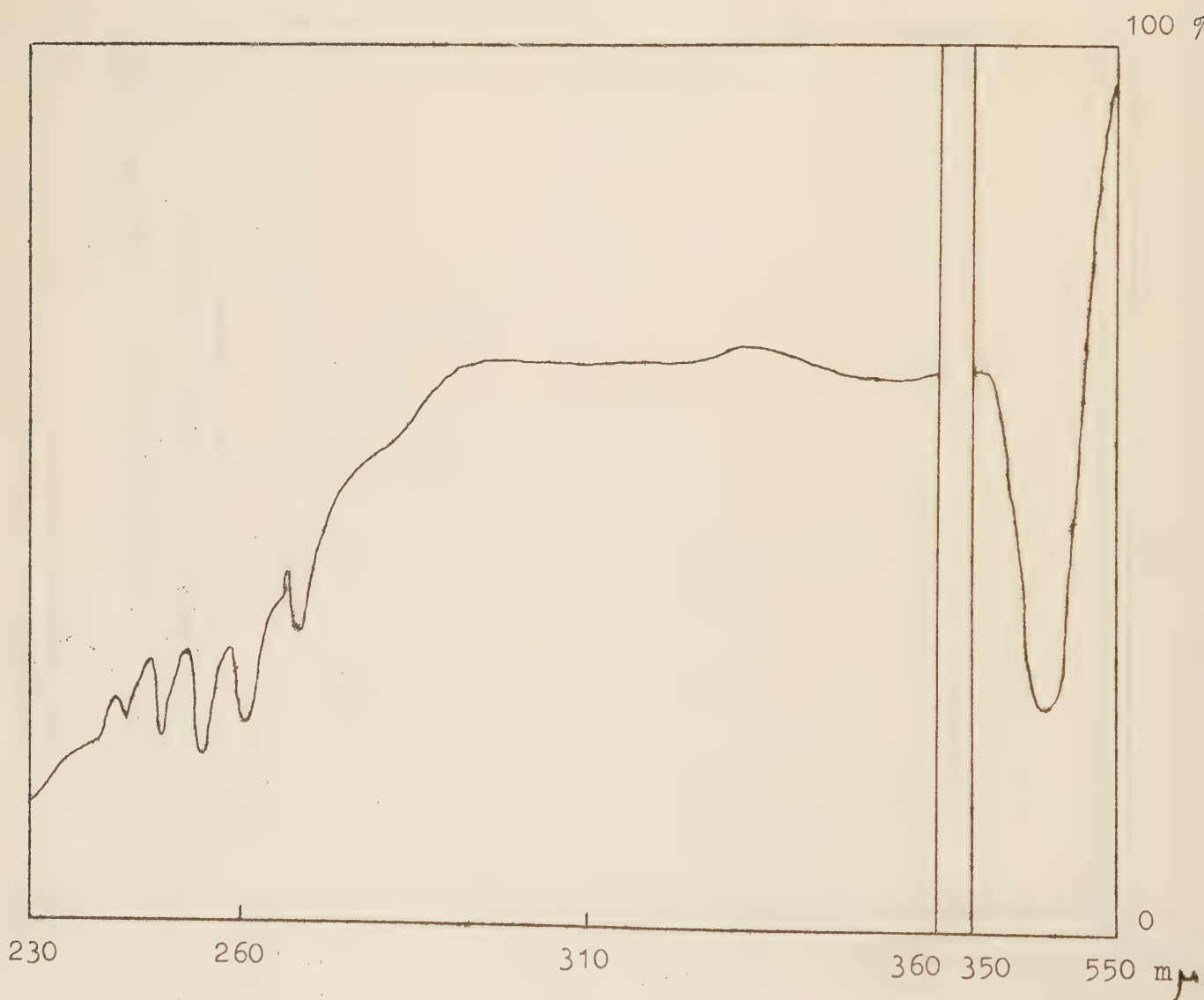
concentration : $2,739 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 9 :

Diméthylamino-4' nitro-4 α -cyanostilbène.

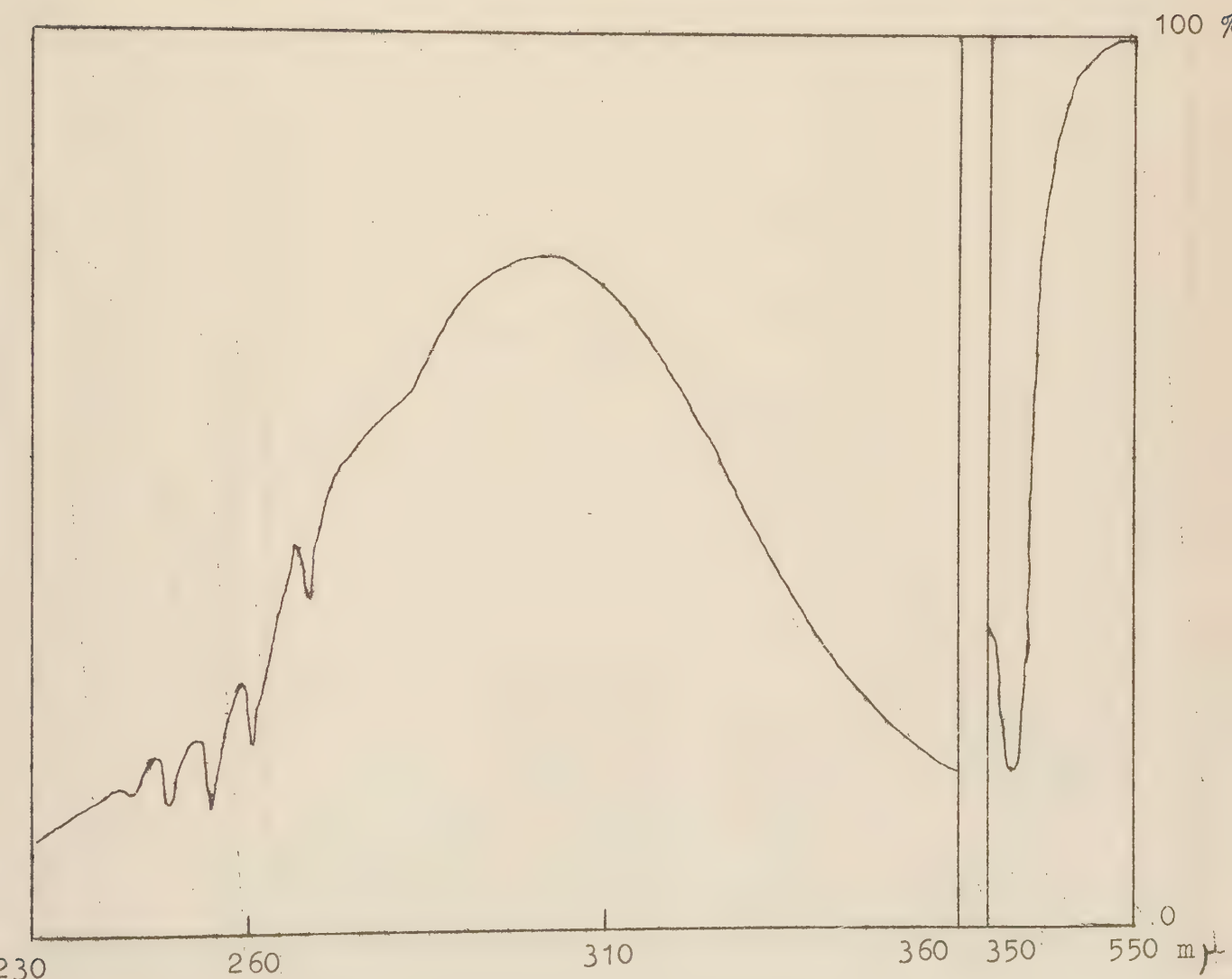
concentration : $2,216 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 10 :

Nitro-3' diméthylamino-4' α -cyanostilbène.

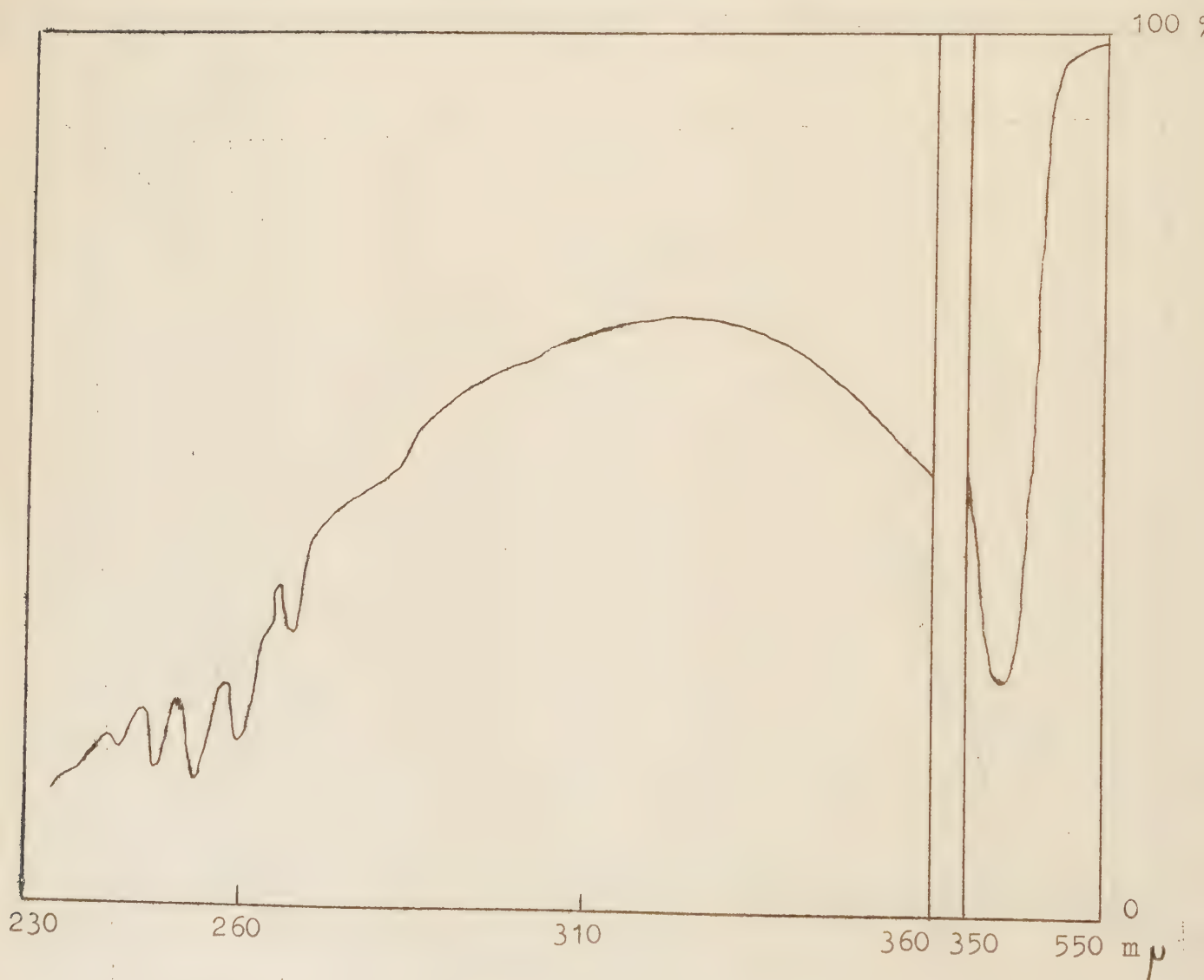
concentration : $2,421 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 11 :

Diméthylamino-4' dinitro-3',4 α -cyanostilbène.

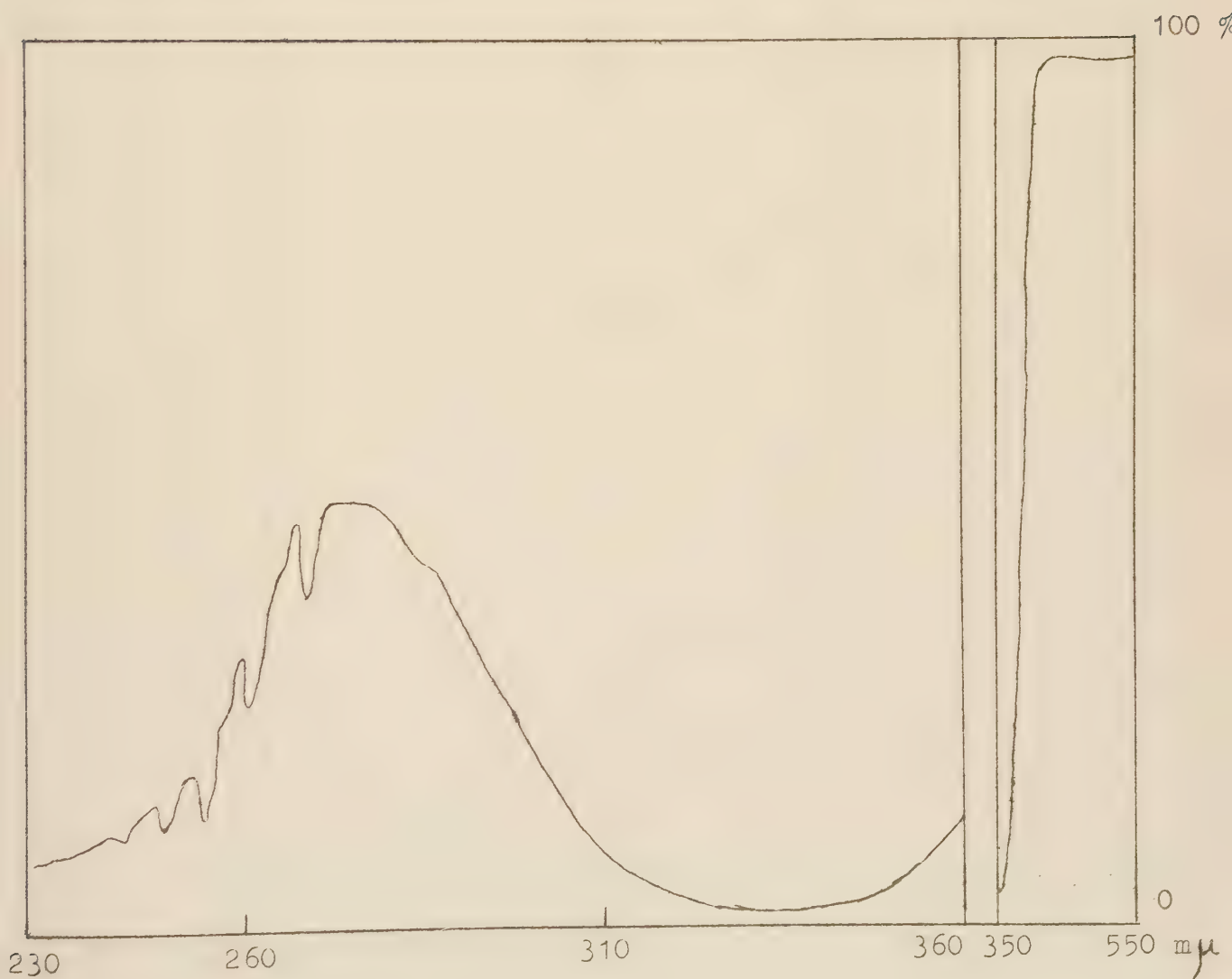
concentration : $2,069 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 12 :

Diphényl-2,5 pentadiène-2,4 nitrile.

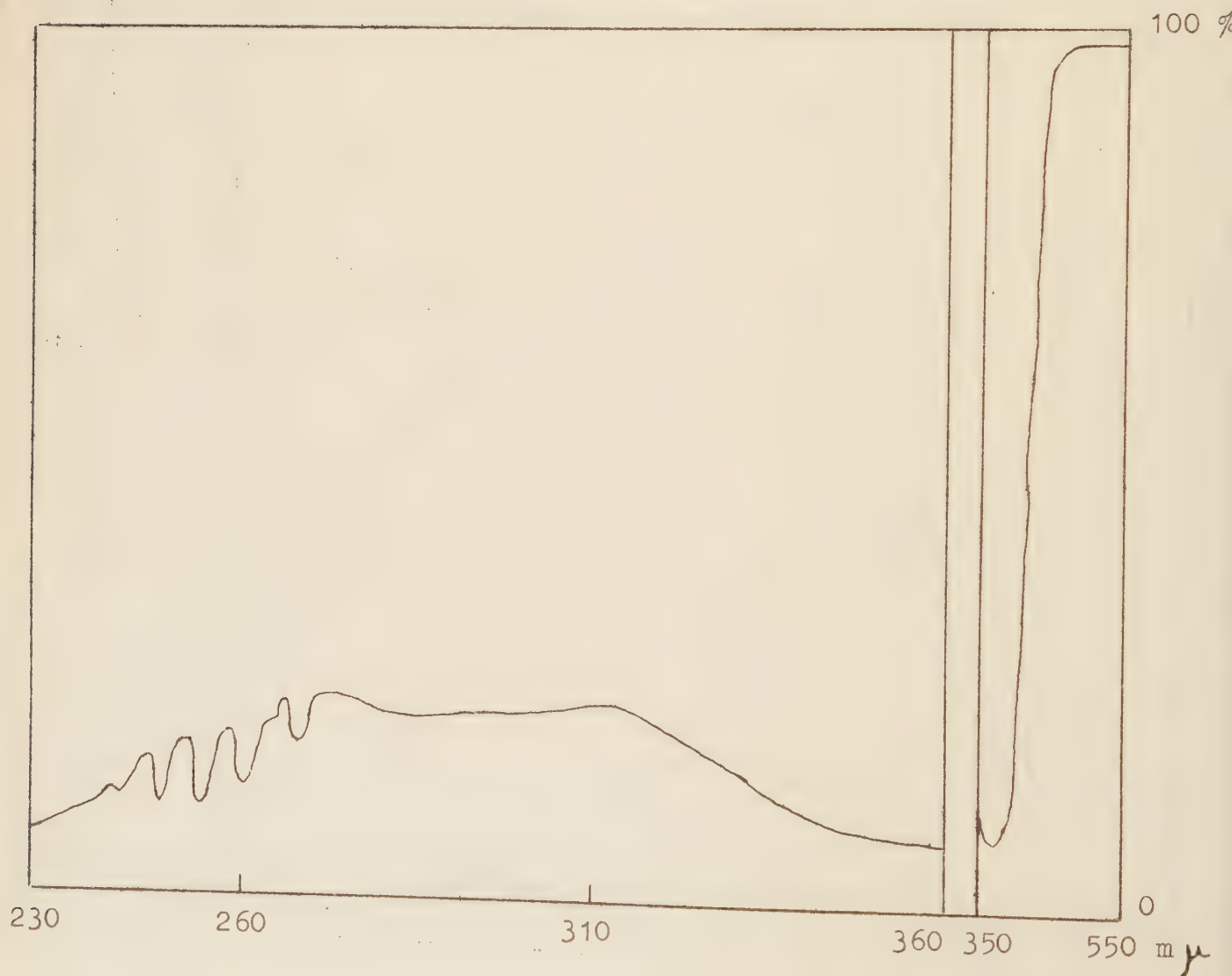
concentration : $6,226 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 13 :

(p-nitrophényl)-2 phényl-5 pentadiène-2,4
nitrile.

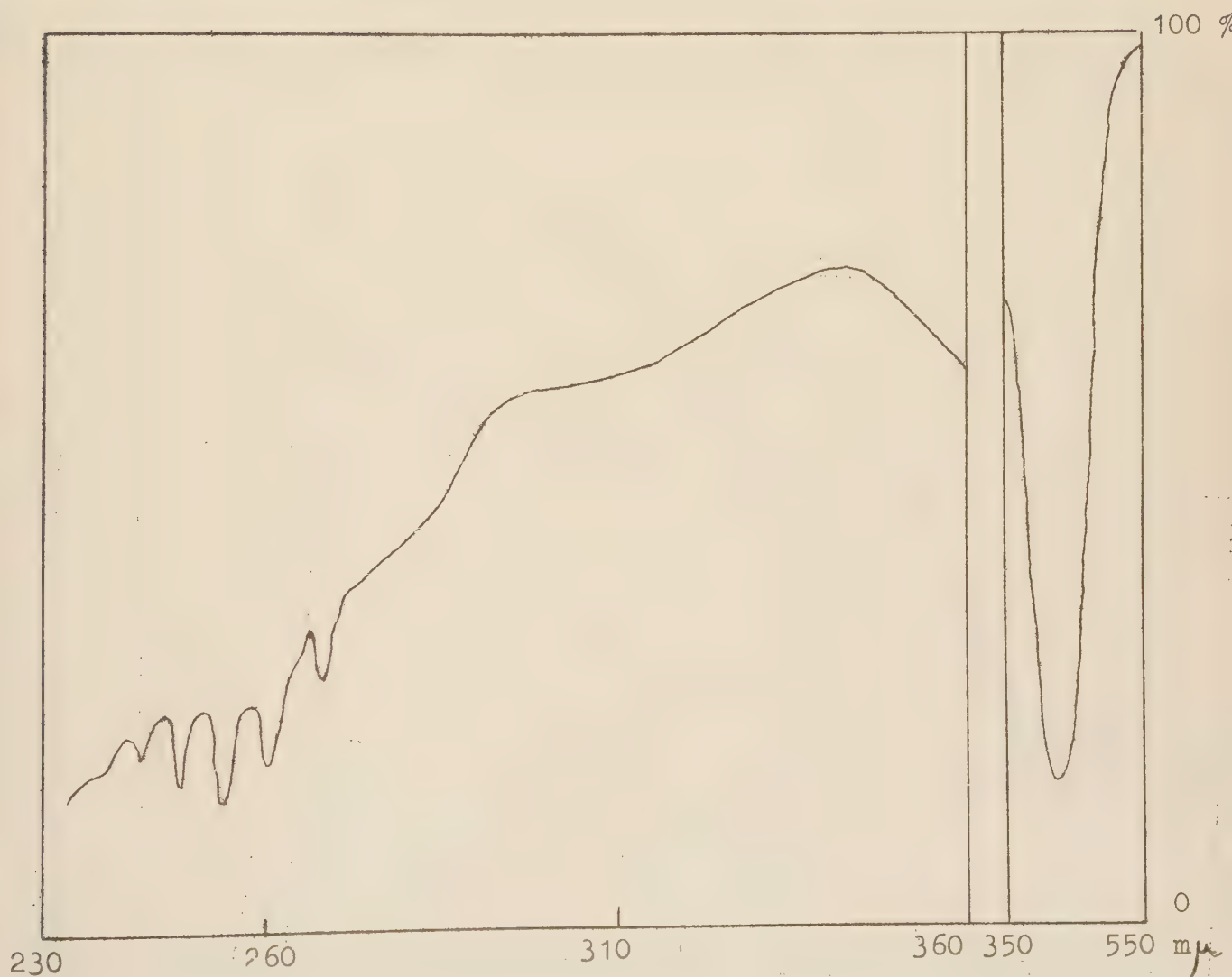
concentration : $3,221 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 14 :

Phényl-2 (p-diméthylaminophényl)-5 pentadiène-2,4
nitrile.

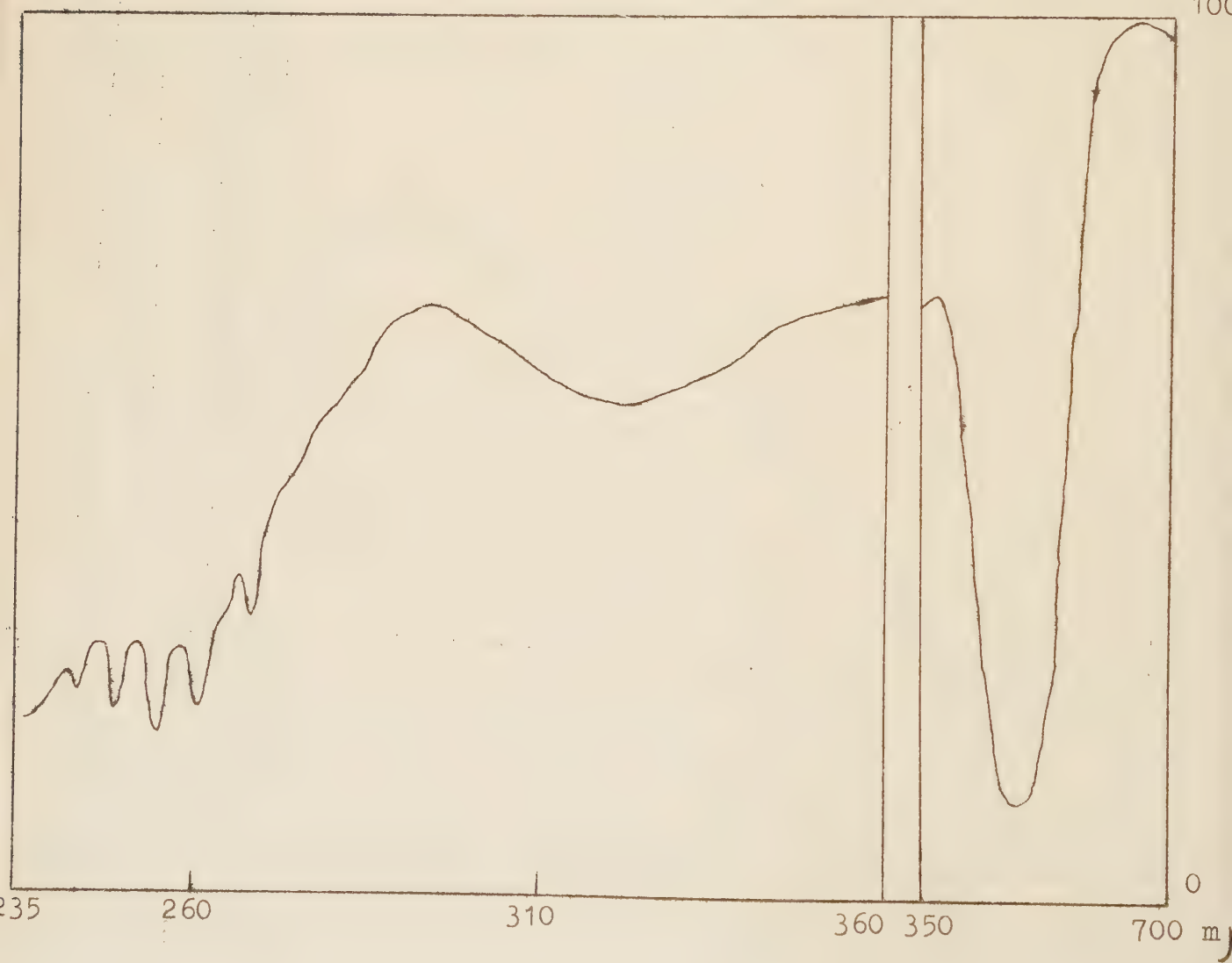
concentration : $2,843 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 15 :

(p-nitrophényl)-2 (p-diméthylaminophényl)-5
pentadiène-2,4 nitrile.

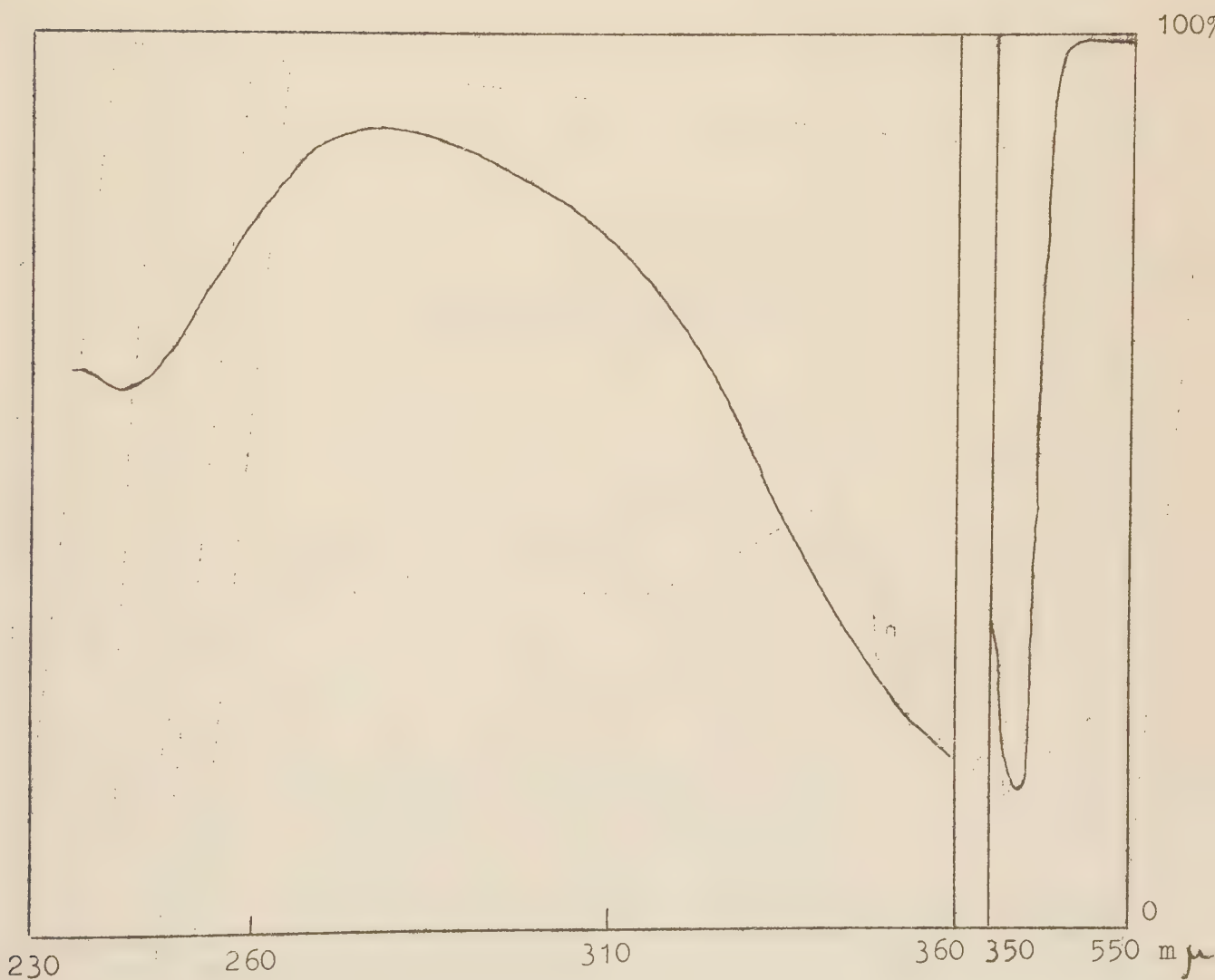
concentration : $2,129 \cdot 10^{-5}$ mole/l



Spectre U.V. n° 16 :

Phényl-2 (p-hydroxyphényl)-5 pentadiène-2,4
nitrile.

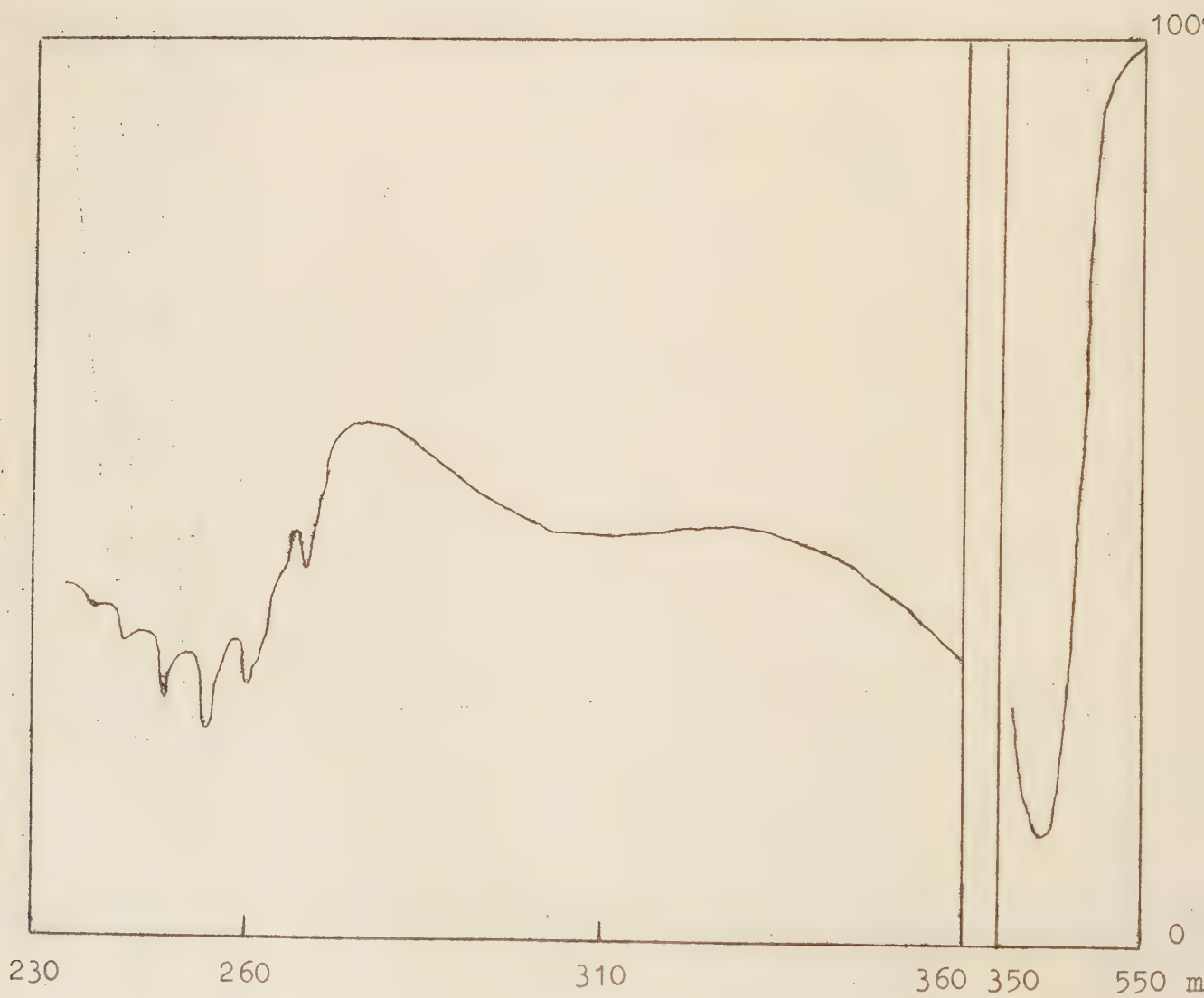
concentration : $2,628 \cdot 10^{-5}$ mole/l



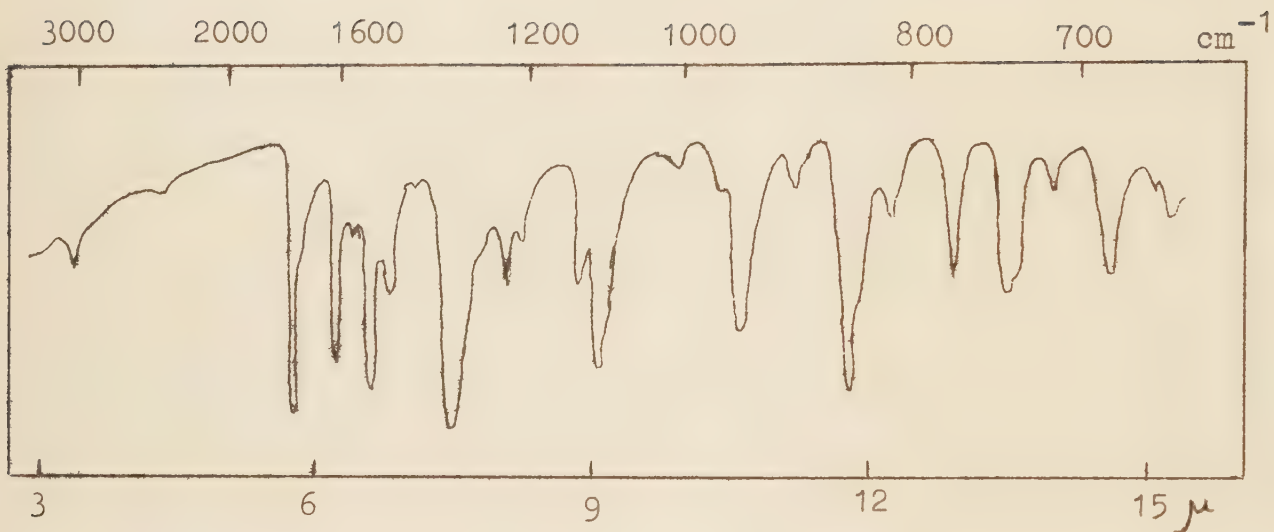
Spectre U.V. n° 17 :

(p-nitrophényl)-2 (p-hydroxyphényl)-5
pentadiène-2,4 nitrile.

concentration : $2,976 \cdot 10^{-5}$ mole/l

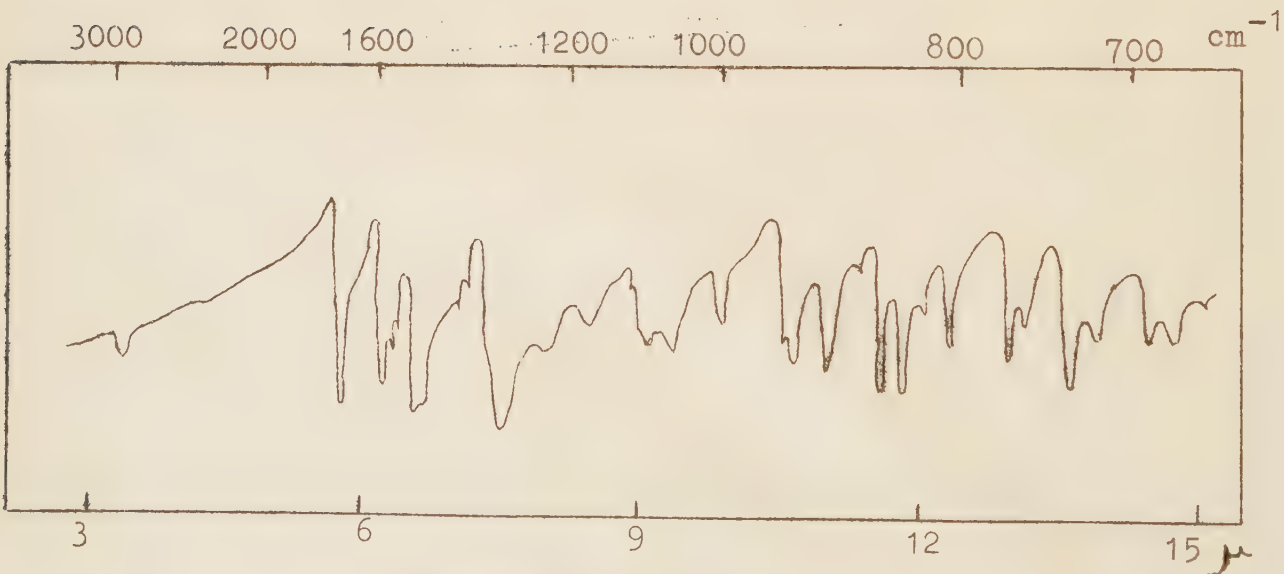


SPECTRES INFRA-ROUGES



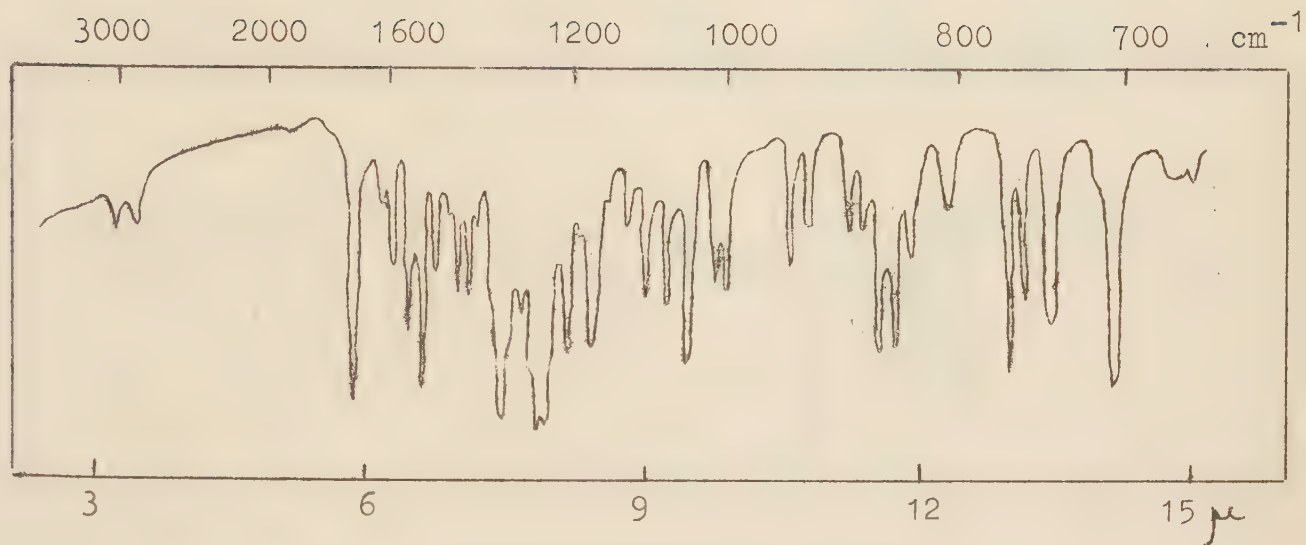
Spectre I.R. n° 1 :

(p-nitrophényl)-3 nitro-8 coumarine.



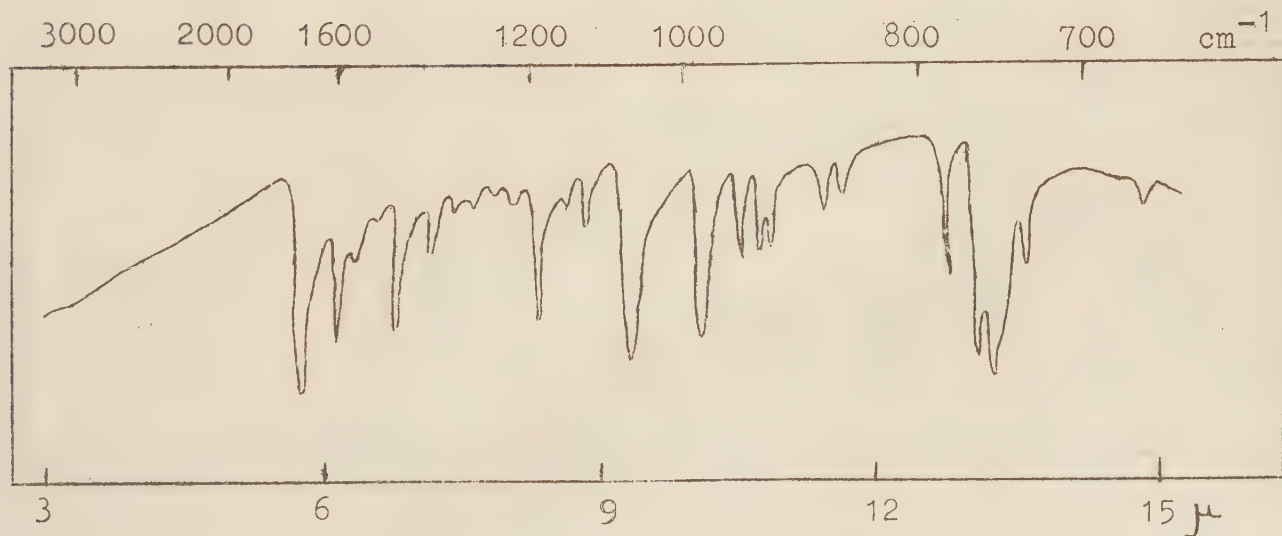
Spectre I.R. n° 2 :

(p-nitrophényl)-3 dinitro-6,8 coumarine.



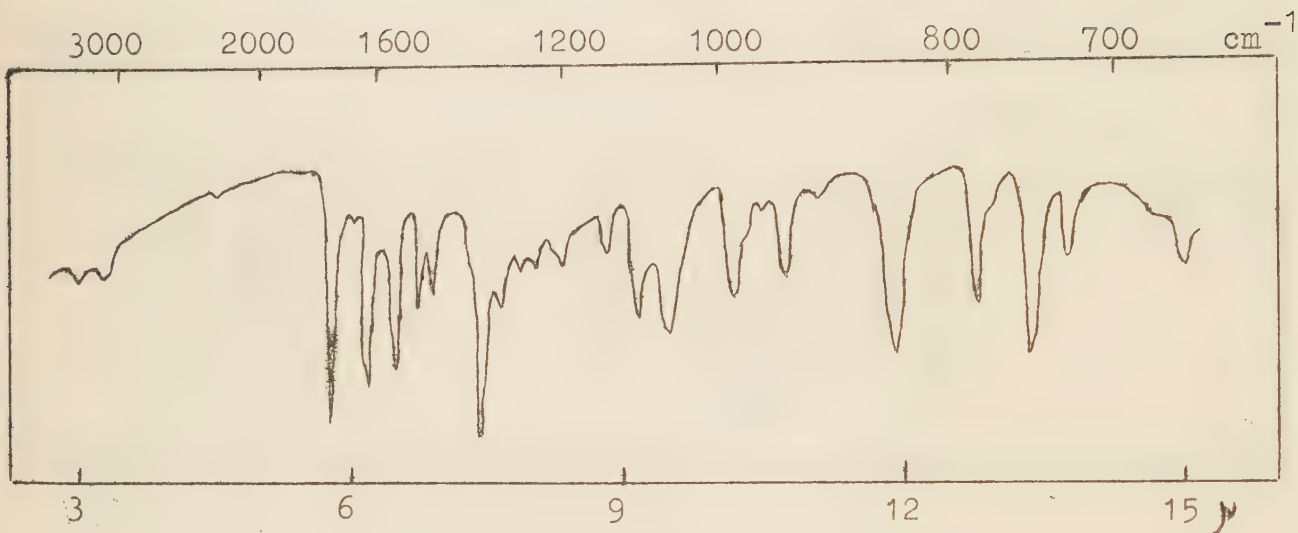
Spectre I.R. n° 3 :

Hydroxy-3' dinitro-4,4' α -cyanostilbène.



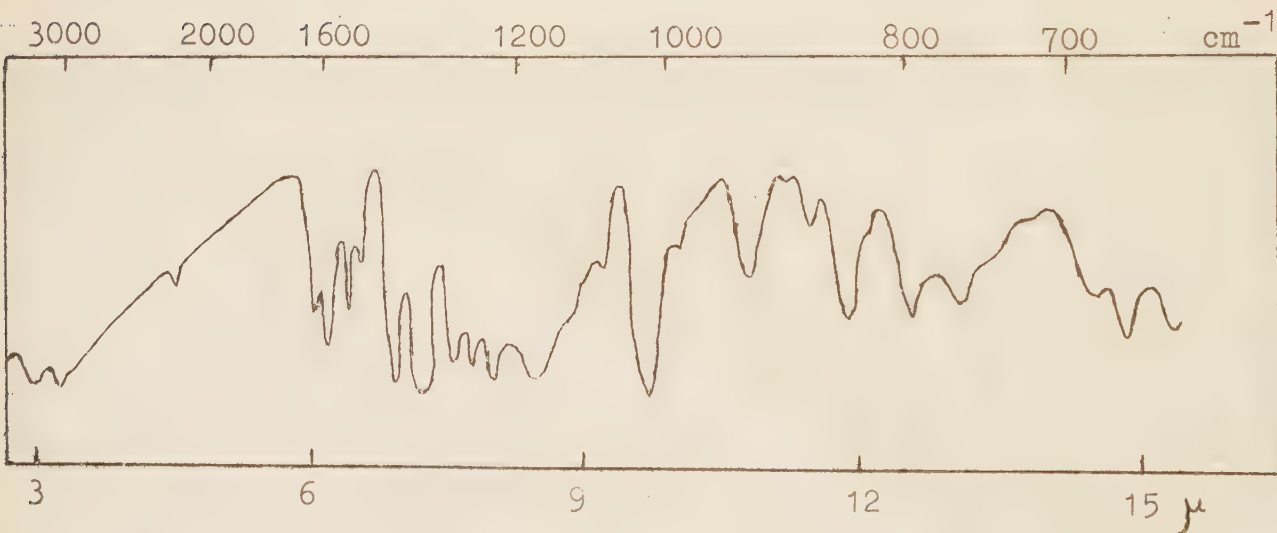
Spectre I.R. n° 4 :

di(β -coumarinyl)-1,2 éthylène.



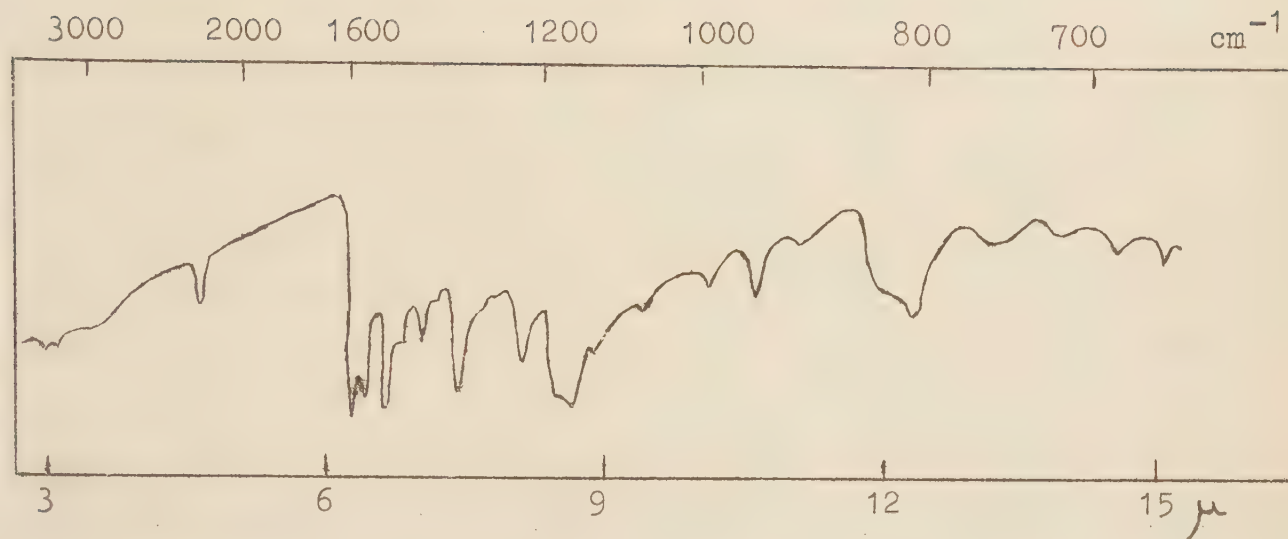
Spectre I.R. n° 5 :

di(β -nitro-8 coumarinyl)-1,2 éthylène +
di(o-hydroxy m-nitrobenzal)-2,5 hexène-3 dinitrile.



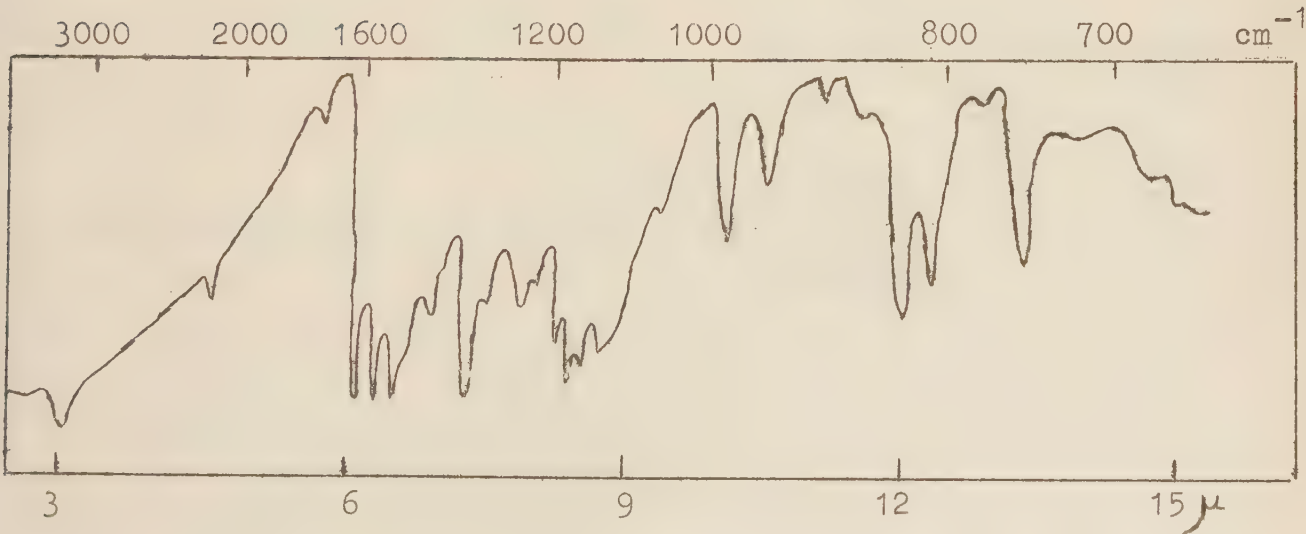
Spectre I.R. n° 6 :

Acide amino-1 (p-azo α -cyanostilbène)-2
naphtalène sulfonique-5.



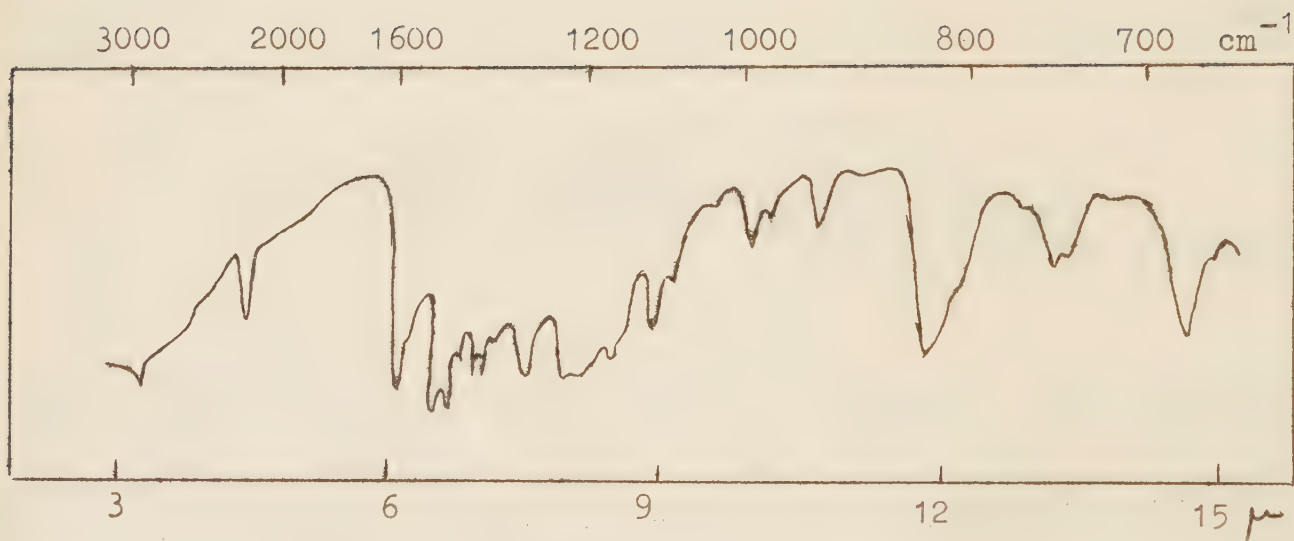
Spectre I.R. n° 7 :

(p-aminophénylazo)-4 diméthylamino-4'
 α -cyanostilbène.



Spectre I.R. n° 8 :

(β -hydroxy α -naphtylazo)-4 diméthylamino-4'
 α -cyanostilbène.



Spectre I.R. n° 9 :

Dihydroxy-1,3 di(p-azo α -cyanostilbène)-4,6
benzène.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 - T. IGUCHI J. Biochem. (Tokyo) 45 - 675 (1958);
Chem. Abs. 53 - 3381 c (1959).
- 2 - F. TIEMANN et A. KEES Berichte 18 - 1958 (1885).
- 3 - H. PAULY et K. WAESCHER Berichte 56 - 603 (1923).
- 4 - P. HOERING et F. BAUM Zentralblatt 1909 I - 1680.
- 5 - K. FREUDENBERG et G. GEHRKE Berichte 84 - 447 (1951).
- 6 - I.A. PEARL et S.F. DARLING J. Org. Chem. 22 - 1266 (1957).
- 7 - S. OGAWA Bl. Chem. Soc. Japan 2 - 25 (1927).
- 8 - Th. ZINCKE et F. LEISSE Annalen 322 - 223 (1902).
- 9 - K. von AUWERS Annalen 408-239 (1915).
- 10 - R. PFEIFFER Annalen 383 - 134 (1911).
- 11 - E. MERCKX Zentralblatt 1906 II - 724.
- 12 - F.D. CHATTAWAY et M.D. OLMSTED J. Chem. Soc. 97 - 939 (1910).
- 13 - G.S. AHLUWALIA, M.A. HAQ et J.N. RAY J. Chem. Soc. 1931 -
2059.
- 14 - R. MOEHLAU et R. ADAM Zentralblatt 1907 I - 107.
- 15 - W. KOENIG, W. SCHRAMEK et G. ROESCH Berichte 61 - 2075
(1928).
- 16 - C. JUTZ Berichte 91 - 850 (1958).
- 17 - J. B. FISCHMAN J. Am. Chem. Soc. 42 - 2299 (1920).
- 18 - H.H. HODGSON et H.G. BEARD J. Chem. Soc. 1927 - 2375.
- 19 - F. HABER Berichte 24 - 624 (1891).
- 20 - J.B. EKELEY et M.S. KLEMME J. Am. Chem. Soc. 50 - 2712
(1928).
- 21 - M.T. BOGGERT et F.R. HELDER J. Am. Chem. Soc. 51 - 534
(1929).
- 22 - A.H. SALWAY J. Chem. Soc. 95 - 1163 (1909).
- 23 - F. SACHS et W. LEWIN Berichte 35 - 3576 (1902).
- 24 - V. HANZLIK et A. BIANCHI Berichte 32 - 1288 (1899).
- 25 - A. EINHORN et J.P. GRABFIELD Annalen 243 - 370 (1888).
- 26 - P. PFEIFFER et B. SEGALL Annalen 460 - 129 (1928).
- 27 - T.B. JOHNSON et E.F. KOHMANN J. Am. Chem. Soc. 37 - 163
(1915).
- 28 - E. WORNER Berichte 29 - 157 (1896).
- 29 - M.P. DE LANGE Rec. Trav. Chim. 45 - 47 (1926).

- 30 - A.B.E. LOVETT et E. ROBERTS J. Chem. Soc. 1928 - 1978.
31 - L. GATTERMANN Annalen 347 - 354 (1906).
32 - L. DIEHL et A. EINHORN Berichte 18 - 2335 (1885).
33 - W. von MILLER Berichte 20 - 1928 (1887).
34 - C. TAEGE Berichte 20 - 2109 (1887).
35 - C. PAAL Berichte 28 - 2413 (1895).
36 - H. HERZFELD Berichte 10 - 1269 (1877).
37 - Aktien Ges. fuer Anilinfarben D.R.P. 92.010;
Friedlaender 4 - 141 (1891);
Beilstein 14 - 39.
38 - F. KLAUS et O. BAUDISCH Berichte 51 - 1038 (1918).
39 - R. PSCHORR Berichte 34 - 3998 (1901).
40 - F. TIEMANN et R. LUDWIG Berichte 15 - 2052 (1882).
41 - P. FRIELANDER et O. SCHENCK Berichte 47 - 3043 (1914)
42 - G. LOCK Berichte 62 - 1184 (1929).
43 - H.H. HODGSON et H.G. BEARD J. Chem. Soc. 127 - 877 (1925)
44 - G. MAZZARA Gazz. Chim. It. 7 - 285 (1877).
45 - W.H. MILLS et P.E. EVANS J. Chem. Soc. 117 - 1037 (1920).
46 - C.F. GOEHRING Berichte 18 - 371 (1885).
47 - A. BAEYER et V. DREWSEN Berichte 16 - 2205 (1883).
48 - F. KINKELIN Berichte 18 - 484 (1885).
49 - W. von MILLER et F. KINKELIN Berichte 20 - 1931 (1887)
50 - O.L. BRADY et S. HARRIS J. Chem. Soc. 123 - 484 (1923).
51 - A. St PFAU Helv. Chim. Acta 9 - 665 (1926).
52 - B. RADZISZEWSKI Berichte 3 - 198 (1870).
53 - J.W. BAKER, K.E. COOPER et C.K. INGOLD J. Chem. Soc. 1928-
430.
54 - H. SALKOWSKI Berichte 17 - 505 (1884).
55 - R. PSCHORR, O. WOLFES et W. BUCKOW Berichte 33 - 170 (1900)
56 - G.R. ROBERTSON et J. STIEGLITZ J. Am. Chem. Soc. 43-180
(1921).
57 - G.R. ROBERTSON Org. Syn. 2 - 57 (1922).
58 - A. BISTRZYCKI et E. STELLING Berichte 34 - 3081 (1901).
59 - H. FREUD et P. IMMERWAHR Berichte 23 - 2845 (1890).
60 - H. STOBBE et F. KUHRMANN Berichte 58 - 86 (1925).
61 - P. REMSE Berichte 23 - 3133 (1890).

- 62 - W. HINRICHSSEN et M. REIMER Annalen 336 - 216 (1904).
63 - W. BORSCHKE et F. STREITBERGER Berichte 37 - 3165 (1904).
64 - R. KUHN et D. WEISER Annalen 600 - 145 (1956).
65 - N.P. BUU-HOÏ et N.D. XUONG Bl. Soc. Chim. (5) 24 - 650
(1957).
66 - H. von FROST Annalen 250 - 156 (1889).
67 - H. KAUFMANN Berichte 50 - 529 (1917).
68 - E. BRAYE, A. SCHONNE et A. BRUYLANTS Chim. et Ind. 68-351
(1952).
69 - S. PATI et Y. ISRAELI Bl. Research Council Israel
8A - 179 (1959);
Chem. Abs. 55 - 3500 (1961).
70 - R. MERCKX Bl. Soc. Chim. Belge 58 - 460 (1949).
71 - R. MERCKX F.P. 1.031.788; Zentralblatt 1955 - 2587.
72 - C. LANGKAMMERER US 2.462.407; Chem. Abs. 43 - 3847 (1949).
73 - N.P. BUU-HOÏ et D. LAVITT J. Org. Chem. 21 - 1257 (1956).
74 - K.H. BAUER et M. SEYFARTH Berichte 63 - 2691 (1930).
75 - DU PONT DE NEMOURS A.P. 2.342.101; Chem. Abs. 38 - 4622
(1944).
76 - W. REPPE Annalen 596 - 133 (1955).
77 - E. BAMBERGER Berichte 27 - 1550 (1894).
78 - E. BAMBERGER et F. BRADY Berichte 33 - 271 (1900).
79 - E. BAMBERGER et E. RENAUD Berichte 30 - 2278 (1897).
80 - E. BAMBERGER Berichte 39 - 4252 (1906).
81 - E.A. BRAUDE, R.P. LINSTED et K.R.H. WOOLDRIDGE
J. Chem. Soc. 1954 - 3586.
82 - F. ALLISON, J.L. COMTE et H.E. FIERZ-DAVID
Helv. Chim. Acta 34 - 818 (1951).
83 - M.R. STEVINSON et C.S. HAMILTON J. Am. Chem. Soc. 57 -
1298 (1935).
84 - H.L. BRADLOW et C.A. VAN DER WERF
J. Am. Chem. Soc. 70 - 654 (1948).
85 - A. BECHAMP Ann. Chim. Phys. (3) - 42 - 186 (1854).
86 - BRIMMEYR Zentralblatt 1866 - 660.
87 - T.S. MOORE E.P. 155.319 (1919); A.P. 1.358.324 (1920);
Zentralblatt 1921 II - 648.
88 - R.E. LYONS et L.T. SMITH Berichte 60 - 173 (1927).
89 - H.H. HODGSON et D.P. DODGSON J. Chem. Soc. 1948 - 1004.
90 - H.H. HODGSON et E. MARSDEN J. Chem. Soc. 1944 - 399.

- 91 - H.H. HODGSON et D.E. HATHWAY J. Chem. Soc. 1944 - 538.
92 - H.H. HODGSON et D.E. HATHWAY J. Chem. Soc. 1945 - 543.
93 - J.C.E. SIMPSON J. Chem. Soc. 1945 - 646.
94 - P. PETITCOLAS, R. SUREAU, J. FRENKIEL et R. GOUPIL
Bl. Soc. Chim. France (5) - 16 - 103 (1949).
95 - R.W. WEST J. Chem. Soc. 127 - 494 (1925).
96 - H.L. YALE J. Org. Chem. 16 - 713 (1951).
97 - G.R. RAMAGE et G. TRAPPE J. Chem. Soc. 1952 - 4406.
98 - J.J. BLANKSMA et E.M. PETRI Rec. Trav. Chim. 66 - 305
(1947).
99 - H. WAHL et L.T. LE BRIS Bl. Soc. Chim. (5) - 21 - 1277
(1954).
100 - P. RUGGLI et W. WUEST Helv. Chim. Acta 28 - 781 (1945).
101 - H.H. HODGSON et F.W. HANDLEY J. Chem. Soc. 1928 - 625.
102 - F. MAYER et H. GUENTHER Berichte 63 - 1455 (1930).
103 - E. LAUBE et J. LIBKIND Berichte 43 - 1730 (1910).
104 - R. NIETZKI et H. HAGENBACH Berichte 30 - 539 (1897).
105 - L.F. LEVY et H. STEPHEN J. Chem. Soc. 1931 - 79.
106 - H. KAUFMANN Berichte 50 - 1619 (1917).
107 - H.H. WOODBURN et C.F. STUNTZ J. Am. Chem. Soc. 72 - 1361
(1950).
108 - A.A. GOLDBERG et W. KELLY J. Chem. Soc. 1946 - 102.
109 - A.A. GOLDBERG et W. KELLY J. Chem. Soc. 1947 - 595.
110 - E. LELLMANN et N. MAYER Berichte 25 - 3581 (1892).
111 - K. MATSUMURA J. Am. Chem. Soc. 49 - 810 (1927).
112 - K. BRASS et E. FERBER Berichte 55 - 541 (1922).
113 - R. ADAMS et J.H. LOOKER J. Am. Chem. Soc. 73 - 1145
(1951).
114 - K. FLEISCHER et K. SCHRANTZ Berichte 55 - 3253 (1922).
115 - F. SACHS et G. MOSEBACH Berichte 44 - 2852 (1911).
116 - H. RUPPE et K.G. THIESS Berichte 42 - 4287 (1909).
117 - A.T. PETERS J. Chem. Soc. 1947 - 742.
118 - H.H. HODGSON et E.R. WARD J. Chem. Soc. 1947 - 327.
119 - W.A. JACOBS et M. HEIDELBERGER J. Am. Chem. Soc. 39 -
1435 (1917).
120 - R.F. NYSTROM et W.G. BROWN J. Am. Chem. Soc. 70 - 3738
(1948).
121 - W. THEILACKER et F. BAXMANN Annalen 581 - 117 (1953).

- 122 - R. PIRIA Annalen 78 - 31 (1851).
- 123 - C.M. SUTER J. Am. Chem. Soc. 51 - 2581 (1929).
- 124 - J. R. SAMPEY et E.E. REID J. Am. Chem. Soc. 69 - 712
(1947).
- 125 - C.A. GROB et W. von TSCHARNER Hel. Chim. Acta 33 -
1070 (1950).
- 126 - J. LACROIX C.R. Ac. des Sc. 178 - 483 (1924).
- 127 - S. KUMAR, J. LAL BOSE et S. SIDDIQUI
J. Sc. Ind. Research 11B - 81 (1952).
Chem. Abs. 47 - 7496 (1953).
- 128 - H. SCHMID et G. MUHR Berichte 70 - 421 (1937).
- 129 - H. SCHMID et A. WOPPMANN Monatsheft 83 - 346 (1952).
- 130 - H. SCHMID et E. PFEIFFER Monatsheft 84 - 829 (1953).
- 131 - H. SCHMID et R. PFEIFFER Monatsheft 84 - 842 (1953).
- 132 - H. SCHMID et C. ESSLER Monatsheft 91 - 484 (1960).
- 133 - C.K. INGOLD Bl. Soc. Chim. France (5) - 19 - 667 (1952).
- 134 - H. SCHMID et A. WOPPMANN Monatsheft 90 - 903 (1959).
- 135 - H. SCHMID et C. ESSLER Monatsheft 90 - 222 (1959).
- 136 - H. SCHMID et A. MASCHKA Z. Phys. Chem. B 49 - 171 (1941).
- 137 - P. GRIESS Berichte 7 - 1618 (1874).
- 138 - C.W. BLOMSTRAND Chemie der Jetztzeit 4 - 272 (1869);
V. GRIGNARD Traité de Chimie Organique 15 - 227.
- 139 - E. FISCHER Annalen 190 - 67 (1877).
- 140 - C.W. BLOMSTRAND J. Prak. Chem. 53 - 176 (1896).
- 141 - KEKULE Lehrbuch der Organischen Chemie II - 717;
V. GRIGNARD Traité de Chimie Organique 15 - 228.
- 142 - A. HANTSCH Berichte 28 - 1737 (1895).
- 143 - W.B. DAVIDSON et A. HANTSCH Berichte 31 - 1612 (1898).
- 144 - E. BAMBERGER Berichte 29 - 446 (1896).
- 145 - E. BAMBERGER Berichte 27 - 679 (1894).
- 146 - R. WALTHER J. Prak. Chem. 51 - 528 (1895).
- 147 - J.W. BRUEHL Z. Phys. Chem. 25 - 577 (1898).
- 148 - G. ODDO et E. AMPOLA Gazz. Chim. It. 26 - 541 (1896).
- 149 - G. ODDO et R. INDOVINA Gazz. Chim. It. 65 - 1105 (1935).
- 150 - E. BAMBERGER Berichte 27 - 3417 (1894).
- 151 - J.C. CAIN J. Chem. Soc. 91 - 1049 (1907).
- 152 - J.C. CAIN Berichte 41 - 4189 (1908).
- 153 - R.O. TORTORICI Gazz. Chim. It. 30 - 526 (1900).

- 154 - A. ANGELI Gazz. Chim. It. 51 - 35 (1921).
- 155 - A. ANGELI Berichte 59 - 1400 (1926).
- 156 - P.B. SARKAR J. Ind. Chem. Soc. 13 - 19 (1936).
- 157 - E. MUELLER Neuere Anschauungen der Organischen Chemie
465 (1957).
- 158 - A. CLAUSS et R. WALLBAUM J. Prak. Chem. 56 - 48 (1897).
- 159 - H.A.J. SCHOUTISSEN J. Am. Chem. Soc. 55 - 4531 (1933).
- 160 - E. MISLIN Helv. Chim. Acta 3 - 626 (1920).
- 161 - L. BLANGEY Helv. Chim. Acta 21 - 1579 (1938).
- 162 - O.N. WITT Berichte 42 - 2953 (1909).
- 163 - L. ELION Rec. Trav. Chim. 42 - 145 (1923).
- 164 - E. KNECHT J. Chem. Soc. 125 - 1538 (1924).
- 165 - P. GRIESS Annalen 106 - 123 (1858).
- 166 - R. SCHMIDT Annalen 120 - 144 (1861).
- 167 - B. HOUSTON et T.B. JOHNSON J. Am. Chem. Soc. 47 - 3011
(1925).
- 168 - E. KNOEVENAGEL Berichte 23 - 2995 (1890).
- 169 - A. HANTSCH et E. JOCHEM Berichte 34 - 3337 (1901).
- 170 - O.N. WITT Berichte 18 - 2912 (1885).
- 171 - J.V. CONANT et W.D. PATERSON J. Am. Chem. Soc. 52 - 1220
(1930).
- 172 - H. GOLDSCHMIDT et A. MERZ Berichte 30 - 670 (1897).
- 173 - O. WALLACH Berichte 15 - 22 (1882).
- 174 - W. DILTHEY et C. BLANKENBURG J. Prak. Chem. NF 142 - 177
(1935).
- 175 - K.H. MEYER Berichte 52 - 1468 (1919).
- 176 - A. BURAWOY et I. MARKOWITSCH Annalen 503 - 180 (1933).
- 177 - O. WALLACH Berichte 15 - 2816 (1882).
- 178 - St. von KOSTANECKI Berichte 21 - 3111 (1888).
- 179 - H.A. STAAB Einführung in die theoretische organische
Chemie 299 (1959).

TABLE DES MATIERES

	<u>pages</u>
INTRODUCTION	1
<u>Première partie</u> - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES	
<u>Chapitre 1</u> : Aldéhydes hydroxycinnamiques	5
<u>Chapitre 2</u> : Aldéhyde p-diméthylaminocinnamique	19
<u>Chapitre 3</u> : Aldéhydes aromatiques nitrés	21
<u>Chapitre 4</u> : Nitrile p-nitrophénylacétique	37
<u>Deuxième partie</u> - CONDENSATION DES ALDEHYDES AVEC CERTAINS COMPOSES A GROUPEMENT METHYLENE ACTIF	
<u>Chapitre 1</u> : Partie théorique	41
RESULTATS EXPERIMENTAUX :	
<u>Chapitre 2</u> : Condensation des aldéhydes avec le cyanure de benzyle	44
<u>Chapitre 3</u> : Condensation des aldéhydes avec le nitrile paranitrophénylacétique	57
<u>Chapitre 4</u> : Condensation des aldéhydes avec l'hexène-3 dinitrile	71
<u>Troisième partie</u> - REDUCTION DES DERIVES NITRES	
<u>Chapitre 1</u> : Bibliographie	83
<u>Chapitre 2</u> : Partie expérimentale	87
<u>Quatrième partie</u> - PREPARATION DE COLORANTS AZOIQUES	
<u>Chapitre 1</u> : Bibliographie	97
<u>Chapitre 2</u> : Résultats expérimentaux	
A - Préparation de colorants monoazoïques	107

	<u>pages</u>
B - Préparation de colorants disazoïques	121
C - Solubilités des colorants azoïques	127
<u>Cinquième partie - ESSAIS DE TEINTURE</u>	
<u>Chapitre 1</u> : Généralités	131
<u>Chapitre 2</u> : Préparation des tissus de fibres naturelles ou artificielles pour la teinture	133
<u>Chapitre 3</u> : Solidités des Colorants montés sur tissus	
A - Solidité à la lumière	134
B - Solidité au lavage	136
<u>Chapitre 4</u> : Partie expérimentale	
I - Essais de teinture des colorants solubles	137
II - Essais de teinture des colorants plastosolubles	159
<u>Sixième partie - ETUDE DES SPECTRES VISIBLES ET ULTRA-VIOLETS</u>	
<u>Chapitre 1</u> : Partie théorique	171
<u>Chapitre 2</u> : Résultats expérimentaux	173
CONCLUSIONS GENERALES	183
SPECTRES ULTRA-VIOLETS	185
SPECTRES INFRA-ROUGES	203
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	209

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"ETUDE SOMMAIRE DES COLORANTS REACTIFS"

Vu :

Vu et approuvé :

Les Membres du Jury :

Le Doyen de la Faculté
des Sciences :

J. COLONGE Président

J. BRACONNIER

J. DREUX)
G. DESCOTES)
A. ARSAC) Examineurs

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 18 Mars 1964

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

